

# Elektronisch angeregte Zustände von *para*-Benzochinon

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Johannes Weber  
aus Bensberg

Köln 2001

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hohlneicher  
Prof. Dr. J. Gauß  
Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.01

# Danksagungen

Von den vielen Leuten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, können hier aus Platzgründen nur einige erwähnt werden. Ich danke

- meinem Lehrer Prof. Dr. Georg Hohlneicher für die ausgezeichnete Betreuung. Neben zahlreichen fruchtbaren fachlichen Diskussionen habe ich ihn auch in außerdisziplinären Gesprächen als Mensch kennengelernt, der wertvolle Ratschläge zu geben weiß. Für die gewährten Freiräume, nicht zuletzt auch für diejenigen im real existierenden  $\mathbb{R}^3$ , möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen
- Herrn Prof. Dr. Jürgen Gauß für seine selbstlose Bereitschaft, sich für das Amt des Zweitkorrektors zur Verfügung zu stellen
- AOR Horst Gonska für seine Freundschaft, die Vielzahl an Hilfen bei der Bewältigung bürokratischer Hürden, die zahlreichen Diskussionen über die *scheinbar* so trivialen Probleme in der Physik sowie für die Verbreitung eines sympathischen Arbeitsklimas in den Zeiten des langsam aber stetig aussterbenden Hohlneicher-Lehrstuhls
- Frau Birgitt Börsch-Pulm, Frau Ruth Bruker, dem Rechenzentrum der Universität zu Köln (RRZK) - hier insbesondere Herrn Dr. Johannes Boll, Herrn Dr. Lars Packschies - und dem Rechenzentrum Bonn - hier insbesondere Herrn Pedersen - für die Bereitstellung der Infrastruktur, die zum Anfertigen einer Arbeit in der Theoretischen Chemie notwendig ist
- Dr. Markus Fülscher, Dr. Anders Bernhardsson, Dr. Per-Olov Widmark, Prof. Roland Lindh, Prof. Björn O. Roos und Prof. Per-Åke Malmqvist von der Universität Lund (Schweden) für ihre Diskussionsbereitschaft rund um das MOLCAS-Programm sowie für die Bereitstellung neuer Komponenten und Patches
- Prof. Dr. Stefan Grimme für die Bereitstellung und die Einführung in das DFT-CI-Programm sowie Dr. Uwe Huniar für die Preisgabe einiger nicht kommentierter Kniffe im TURBOMOLE-Programm
- Prof. Dr. Wolfgang Domcke, Dr. Ralph Gillen und Dipl. Chem. Robert Krawczyk für die Bereitstellung und Einführung in das QDYN-Programm
- für die fachliche Zusammenarbeit und ausgedehnte Diskussionen in besonderem Maße den folgenden "Ehemaligen" des Lehrstuhls, deren eigene Arbeiten die vorliegende maßgeblich beeinflusst haben: Dr. Kasten Malsch, Dr. Rupert Rebentisch, Dr. Michael Beck und Dr. Klaus-Peter Geigle
- Monika Weber, Dr. Michael Beck, Dr. Britta Göötz, Dr. Andreas Klein sowie Anna und Bruno Weber für das Korrekturlesen
- Priv.Do. Petra Swiderek und Priv.Do. Murthy Gudipati für richtungsweisende Diskussionen
- Frank Assenmacher, Dr. Frank Schouren, Dr. Markus Voss, Dr. Stefan Reisner sowie Franz-Ulrich Mucke und Rainer Laatsch vom RRZK für die Myriaden an Windows- und Unix-Tipps
- Dominik Bremm und Dr. Deborah Henseler für den anregenden Meinungsaustausch während der Kaffeepausen im Aquarium
- allen noch nicht genannten (ehemaligen) Mitgliedern des Lehrstuhls für das sehr angenehme Arbeitsklima und die stete Diskussionsbereitschaft
- meiner Familie und allen meinen Freunden und Bekannten, die meine permanente Arbeitswut und die damit einhergehende Nichtverfügbarkeit geduldig ertragen haben.

Meiner Familie



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Quantenmechanische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Wellenfunktion und Schrödingergleichung . . . . .	5
2.2	Nichtrelativistischer Hamiltonoperator und zeitunabhängige Schrödingergleichung . . . . .	5
2.3	Adiabatische Näherung . . . . .	6
2.4	Lösung der elektronischen SGL: das HF-Verfahren . . . . .	10
2.5	Lösung der Kern-SGL: die Harmonische Näherung . . . . .	13
2.5.1	Klassische Lösung der Bewegungsgleichung . . . . .	13
2.5.2	Quantenmechanische Lösung des harmonischen Oszillators . . . . .	18
2.5.3	Modellierung und Interpretation schwingungsaufgelöster Festkörperspektren . . . . .	24
2.6	Vibronische Kopplung . . . . .	29
2.7	Licht–Materie–Wechselwirkung . . . . .	34
2.7.1	Strahlungsfeld im freien Raum . . . . .	36
2.7.2	System aus Teilchen und Strahlungsfeld . . . . .	42
2.7.3	Zeitabhängige Störungstheorie und Fermis Goldene Regel . . . . .	50
2.7.4	Vibronische Übergangsmomente . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Quantenchemische Verfahren</b>	<b>61</b>
3.1	Das MCSCF- und das CASSCF-Verfahren . . . . .	62
3.1.1	Die Wahl des aktiven Raums (AS) . . . . .	72
3.1.2	MCSCF Geometrieoptimierungen . . . . .	74
3.1.3	<i>Single Root</i> und <i>State Average</i> MCSCF-Rechnungen . . . . .	74
3.2	Post-MCSCF–Verfahren . . . . .	76
3.2.1	CASPT2[0]-PT2D, CASPT2[0]-PT2N . . . . .	78
3.2.2	CASPT2[ $g_1$ ], CASPT2[ $g_2$ ] , CASPT2[ $g_3$ ] . . . . .	81
3.2.3	LS-CASPT2 . . . . .	83
3.2.4	Multistate CASPT2 . . . . .	88
3.2.5	MR-CI . . . . .	91
3.3	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	92
3.4	Kraftfeldskalierungen . . . . .	104

3.4.1	Das Schwingungsproblem in inneren Koordinaten . . . . .	110
<b>4</b>	<b>Franck-Condon-Faktoren</b>	<b>115</b>
4.1	Das Verfahren von Sharp und Rosenstock . . . . .	117
4.1.1	Relative Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	124
4.2	Das LU-Verfahren . . . . .	147
4.3	Berechnung der Q-Integrale . . . . .	149
<b>5</b>	<b>Elektronisch angeregte Zustände von PBQ</b>	<b>157</b>
5.1	Rückblick auf vorangegangene Arbeiten . . . . .	158
5.2	Beschreibung der durchgeführten Rechnungen . . . . .	166
5.2.1	Berechnung der Grundzustandsgeometrie . . . . .	167
5.2.2	Vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken . . . . .	168
5.2.3	Geometrieoptimierung der angeregten Zustände und adiabatische Anregungsenergien . . . . .	172
5.2.4	Normalmodenanalyse der angeregten Zustände . . . . .	173
5.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	190
5.3.1	Geometrie des Grundzustands . . . . .	190
5.3.2	Vertikale Anregungsenergien . . . . .	192
5.3.3	Geometrie der angeregten Zustände . . . . .	209
5.3.4	Adiabatische Anregungsenergien . . . . .	220
5.3.5	Vibratorische Analyse . . . . .	231
5.3.6	Das Doppelminimumpotential der $^{(1,3)}n\pi^*$ Zustände . . . . .	273
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>283</b>
	<b>Anhänge</b>	<b>289</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzungen zum harmonischen Oszillator</b>	<b>289</b>
A.1	Beziehung zwischen $\chi_n(q)$ und $\chi_n(Q)$ . . . . .	289
A.2	Beziehung zwischen $\chi_n(q^{(n)})$ und $\chi_n(Q)$ . . . . .	290
A.3	Ableitung der Duschinski-Größen $J$ und $K$ . . . . .	290
A.4	Normierungsfaktor der Anfangszustandsfunktion bei der Berechnung von FC-Faktoren . . . . .	291
<b>B</b>	<b>Der Formalismus des Effektiven Operators</b>	<b>293</b>
<b>C</b>	<b>Programmbeschreibung zum Programm Vibrola</b>	<b>299</b>
<b>D</b>	<b>Normalmoden von PBQ</b>	<b>303</b>
D.1	CASSCF-Normalmoden des molekularen Grundzustands . . . . .	303
D.2	Standardabweichung berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen . . . . .	307

---

<b>E Vibronisches “<math>1^1B_{3g}</math>”-Spektrum in tabellarischer Form</b>	<b>319</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>329</b>
<b>Abstract</b>	<b>331</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>333</b>
<b>Erklärung</b>	<b>335</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>337</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Para</i> -Benzochinon (a) und einige seiner wichtigen Derivate: $\alpha$ -Tocopherolchinon (b), Plastochinon (c), Porfiriomycin (d)) . . . . .	2
2.1	Definition kartesischer Verschiebungskoordinaten und der Massenmatrix . . . . .	14
3.1	Definition der sieben MO-Räume des RASSCF Programms . . . . .	63
3.2	Flussdiagramm der individuell-selektierenden MR-CI Prozedur . . . . .	91
3.3	Die fünf Typen elementarer innerer Koordinaten . . . . .	111
5.1	Zuordnungen der Ionisierungspotentiale von PBQ nach theoretischen Berechnungen . . . . .	159
5.2	Vorstellung vom DMP im $1^{(1,3)}B_{1g}$ -Zustand von PBQ . . . . .	163
5.3	HF-MO-Diagramm und die Wahl des aktiven Raums für die CASSCF-Rechnungen . . . . .	169
5.4	Nichtredundante innere Koordinaten von PBQ . . . . .	176
5.5	Vergleich von berechneten GZ-Schwingungsfrequenzen (unskaliert) mit experimentellen Referenzdaten . . . . .	186
5.6	Vergleich von berechneten GZ-Schwingungsfrequenzen (skaliert) mit experimentellen Referenzdaten . . . . .	187
5.7	Vergleich unskalierter theoretischer $1^1B_{1g}$ -Schwingungsfrequenzen . . . . .	188
5.8	Vergleich von skalierten und experimentellen Schwingungsfrequenzen des $1^1B_{1g}$ -Zustands . . . . .	189
5.9	Vergleich von berechneten und experimentellen vertikalen Anregungsenergien der Singulettzustände von PBQ . . . . .	193
5.10	(a) Zugehörigkeit der Rotationskonstanten $A'$ , $B'$ und $C'$ zu den Koordinatenachsen $z$ , $y$ und $x$ . (b) $\pi_5^*(2b_{2g})$ -Orbital von PBQ. (c) Glyoxal. . . . .	213
5.11	$\pi$ -MOs von PBQ . . . . .	217
5.12	CASSCF-Geometrien der $1^1\pi\pi^*$ -Zustände . . . . .	218
5.13	CASSCF- und CASPT2-Potentialkurven für die lineare Verzerrung der $1^1\pi\pi^*$ -Zustände entlang ihres $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ -Relaxationspfades . . . . .	219
5.14	CASSCF- und CASPT2-Potentialkurven der $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände entlang des Relaxationspfades von vertikaler CAS-Geometrie nach adiabatischer $1^1B_{1g}$ -CAS-Geometrie . . . . .	226

5.15	CASSCF-Potentialkurven des $1^1B_{1g}$ und des $1^1A_u$ -Zustands für eine Verzerrung entlang Mode $\nu_{13}(b_{1u})$ . . . . .	228
5.16	Normalmoden $\nu_4$ , $\nu_3$ und $\nu_2$ im elektronischen Grundzustand und in $1^3A_u$ . . . . .	257
5.17	Kekulé-Moden der angeregten Zustände $1^3B_{3g}$ und $1^3B_{1u}$ . . . . .	259
5.18	Experimentelle Gasphasenspektren von PBQ (Übersicht) . . . . .	262
5.19	Abhängigkeit des vibronischen “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrums von der “ $1^1B_{3g}$ ”-Endzustandsgeometrie . . . . .	262
5.20	Temperaturabhängigkeit des $1^1B_{3g}$ -Spektrums ( $D_{2h}$ -Symmetrie). . . . .	264
5.21	Temperaturabhängigkeit des “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrums ( $C_{2v}$ -Symmetrie) . . . . .	264
5.22	Temperaturabhängigkeit des $1^1B_{3g}$ -Spektrums (“Zwischenstruktur”). . . . .	265
5.23	Extrapolation der 0-0 Übergänge von PBQ- $h_4$ aus den Anregungsenergien der Chloro-Derivate . . . . .	267
5.24	Berechnetes vibronisches Spektrum des “ $1^1B_{3g}$ ”-Zustands von PBQ bei 0 K und 298.15 K . . . . .	268
5.25	Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Spektren des $1^1B_{3g}$ -Zustands von PBQ (0-0-Übergang der berechneten Spektren wurde auf $32800\text{ cm}^{-1}$ festgesetzt) . . . . .	269
5.26	Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Spektren des $1^1B_{3g}$ -Zustands von PBQ (0-0 Übergang der theoretischen Spektren bei $31780\text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	271
5.27	Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Spektren des $1^1B_{3g}$ -Zustands von PBQ (0-0 Übergang der theoretischen Spektren bei $32680\text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	272
5.28	CASSCF(12,10)-Potentialkurven der Zustände $1^1A_g$ , $1^1B_{1g}$ und $1^1A_u$ entlang der dimensionslosen $b_{1u}$ -GZ-Normalkoordinaten . . . . .	274
5.29	CASPT2-Potentialkurven von $1^1A_g$ , $1^1B_{1g}$ und $1^1A_u$ für Auslenkungen $d$ entlang der dimensionslosen $a_g$ -Normalkoordinaten $\nu_1 - \nu_6$ . . . . .	276
5.30	MSCASPT2-Potentialkurven der $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände für Auslenkungen $d$ entlang $\nu_{13}$ ausgehend von $1^1B_{1g}$ . . . . .	277
5.31	Differenzvektor $\underline{R}=1^1B_{1g} - 1^1A_g$ an der $1^1A_g$ -Geometrie . . . . .	279
5.32	CAS-PES der $^1n\pi^*$ Zustände in der Dimension von $1^1A_g:q_{13}$ und $\underline{R}$ . . . . .	280
5.33	MSCASPT2-PES der $^{1,3}n\pi^*$ -Zustände in der Dimension von $1^1A_g:q_{13}$ und $\underline{R}$ . . . . .	281
C.1	Flussdiagramm von Vibrola. . . . .	299
D.1	Vergleich theoretischer $1^3B_{1g}$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	311
D.2	Vergleich experimenteller und theoretischer $1^1A_u$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	312
D.3	Vergleich experimenteller und theoretischer $1^3A_u$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	313

D.4	Vergleich experimenteller und theoretischer $1^1B_{3g}$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	314
D.5	Vergleich theoretischer $1^3B_{3g}$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	315
D.6	Vergleich theoretischer $1^1B_{1u}$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	316
D.7	Vergleich theoretischer $1^3B_{1u}$ -Schwingungsfrequenzen. . . . .	317





# Tabellenverzeichnis

4.1	Überlappungsintegrale vibronischer Übergänge . . . . .	129
4.2	Reduktion der $q^{(n)}$ -Integrale auf Überlappintegrale . . . . .	153
5.1	Wahl des aktiven Raums in der CASSCF-Prozedur für die Berechnung verschiedener vertikaler Anregungen. . . . .	171
5.2	Wahl der nichtredundanten inneren Koordinaten zur Kraftfeldskalierung	177
5.3	Optimierte Skalierungsfaktoren aus dem 10-Parameter-Fit für das $1^1A_g$ - Kraftfeld aus CASSCF-, MP2-, UB1LYP- und UBLYP-Rechnungen. . .	178
5.4	Optimierte Skalierungsfaktoren aus dem 8-Parameter-Fit für das $1^1A_g$ - Kraftfeld aus CASSCF-, MP2-, UB1LYP- und UBLYP-Rechnungen. . .	179
5.5	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berech- neten Schwingungsfrequenzen des $1^1A_g$ -Zustands . . . . .	180
5.6	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berech- neten Schwingungsfrequenzen des $1^1B_{1g}$ -Zustands . . . . .	181
5.7	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berech- neten Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände . . . . .	181
5.8	Einfach und schwierig zu berechnende Normalmoden der $^{(1,3)}n\pi^*$ - Zustände . . . . .	183
5.9	CASSCF-, MP2- und DFT-Geometrien des Grundzustands von PBQ im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Literaturdaten . .	191
5.10	Vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken der Singulettzu- stände von PBQ . . . . .	194
5.11	MS-CASPT2-Rechnungen der $1^1B_{1u}$ -Zustände . . . . .	202
5.12	Entwicklungskoeffizienten der $[1-5]^1B_{1u}$ MS-CASPT2-Zustände in der Basis der CASSCF-Zustände. . . . .	203
5.13	Vertikale Anregungsenergien der Triplettzustände von PBQ . . . . .	206
5.14	CASSCF- und DFT-Geometrien einiger angeregter Zustände von PBQ im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Literaturdaten . .	210
5.15	Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Rotationskon- stanten des $1^1B_{1g}$ -Zustands von PBQ- $h_4$ und PBQ- $d_4$ . . . . .	214
5.16	CASSCF-Geometrieparameter der unter $C_{2v}$ -Symmetrierestriktion op- timierten Zustände “ $1^1B_{3g}$ ” und “ $1^1B_{1u}$ ” . . . . .	218
5.17	Adiabatische und vertikale Anregungsenergien der Singulett- und Tri- plettzustände . . . . .	221

5.18	Übergangsmomente zwischen $1^1B_{1g}$ und $1^1A_u$ an verschiedenen Molekülgeometrien auf CASSCF(12,10)/ANO-L-Niveau. . . . .	229
5.19	Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen des GZ und der angeregten Zustände von PBQ. . . . .	236
5.20	Zuordnung experimentell beobachteter vibronischer Banden in der Region der $1^1A_u$ - und $1^1B_{1g}$ -Anregung . . . . .	252
5.21	PED der totalsymmetrischen Moden mit überwiegendem C=C- und CO-Streckcharakter im GZ und in angeregten Zuständen . . . . .	256
5.22	PED der $b_{2u}$ -Moden im GZ und im angeregten $1^3B_{1u}$ -Zustand . . . . .	259
5.23	<i>Inter-state</i> Kopplungsparameter $\lambda_i^{nm}$ für die $1^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände . . . . .	275
5.24	Parameter des DMP der $1^{(1,3)}n\pi^*$ Zustände an verschiedenen Molekülgeometrien und mit verschiedenen Berechnungsmethoden und Basis-sätzen . . . . .	278
C.1	Kurzbeschreibung der einzelnen Routinen . . . . .	300
D.1	CASSCF-Normalmoden von PBQ im $1^1A_g$ Zustand . . . . .	303
D.2	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^1A_u$ -Zustands . . . . .	307
D.3	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^1B_{3g}$ -Zustands . . . . .	308
D.4	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^1B_{1u}$ -Zustands . . . . .	308
D.5	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^3B_{1g}$ -Zustands . . . . .	309
D.6	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^3A_u$ -Zustands . . . . .	309
D.7	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^3B_{3g}$ -Zustands . . . . .	310
D.8	Standardabweichungen der mit verschiedenen QM-Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des $1^3B_{1u}$ -Zustands . . . . .	310
E.1	Vibronisches " $1^1B_{3g}$ "-Spektrum von PBQ bei 298.15 K. . . . .	319

# Abkürzungsverzeichnis

Im Text eingeführte oder verwendete Akronyme und ihre Bedeutung

ANO	<i>Atomic natural orbital</i> -Basissatz
a.u.	Atomare Einheit
CAS	<i>Complete Active Space</i> (-Verfahren, -Wellenfunktion)
cc-pVTZ	<i>correlation consistent</i> Valenz-Triple-Zeta-Basissatz mit Polarisationsfunktionen
CD	Circular-Dichroismus (-Spektroskopie)
CF	<i>configuration</i> , Konfiguration, SD; Der Begriff wird für eine primitive SD verwendet oder auch für eine $\rightarrow$ CSF, wenn die Spineigenschaften der Funktion nicht im Vordergrund stehen
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CNDO	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i> (Semiempirisches Verfahren)
CSF	<i>Configuration State Function</i> , zu $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$ spinadaptierte Linearkombination von $\rightarrow$ SD
D	Debye; Maßeinheit für Dipol- bzw. Übergangsmomente ( $1\text{ ea}_0 \hat{=} 8.478 \cdot 10^{-30}\text{ Cm} \hat{=} 2.542D$ ).
DF	Dichtefunktional
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMP	Doppelminimumpotential
EELS	Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie
ENDOR	<i>Electron Near Double Resonance</i> (-Spektroskopie).
EPR, ESR	Elektronen-Spin-Resonanz (-Spektroskopie)
EZ	Elementarzelle
FC	Franck-Condon (Faktor)
FCI	<i>Full CI</i>
GZ	Grundzustand
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
IRREP	Irreduzible Darstellung
LC	Linearkombination
LCAO	<i>Linear combination of atomic orbitals</i> (-Ansatz)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>

---

MO	Molekülorbital
MRD	Magnetische Rotationsdispersion
ODMR	<i>Optically Detected Magnetic Resonance</i> ; Ähnliches Prinzip wie ESR und NMR, aber es werden empfindlichere optische Methoden zum Nachweis herangezogen
PMCAS	<i>Perturbation Modified</i> →CAS-Wellenfunktion
PMDR	<i>Phosphorescence Microwave Double Resonance</i> (-Spektroskopie).
PMO	Publikation von Pou-Amérigo, Merchán und E. Ortí [1]
PT	Störungstheorie (Perturbation Theory)
$Q$	dimensionslose Normalkoordinate in Kap.(2.5.2.2) oder dimensionsbehaftete Normalkoordinate in Kap.(4.1)
$q^{(n)}$	dimensionsbehaftete Normalkoordinate
QDPT	<i>Quasi Degenerate Perturbation Theory</i>
RI	<i>Resolution of Identity</i>
RKS	<i>Restricted Kohn-Sham</i> (-Methode)
ROHF	<i>Restricted Open shell Hartree-Fock</i> (-Methode)
RS-PT	Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie
S-T	Singulett-Triplett (-Übergang)
SDCI	<i>Singles and Doubles Configuration Interaction</i>
SD	Slaterdeterminante
SLR	Spin-Gitter-Relaxation
SQM	<i>Scaled Quantum Mechanical Force Field</i>
TZP	Triple-Zeta Basissatz mit Polarisationsfunktionen
UKS	<i>Unrestricted Kohn-Sham</i> (-Methode)
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i> (-Methode)
ÜM	Übergangsmoment
VUV	Vakuum-UV (-Spektroskopie)
WF	Wellenfunktion
WW	Wechselwirkung
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (molekulare Nullpunktsschwingungsenergie)

# Kapitel 1

## Einleitung

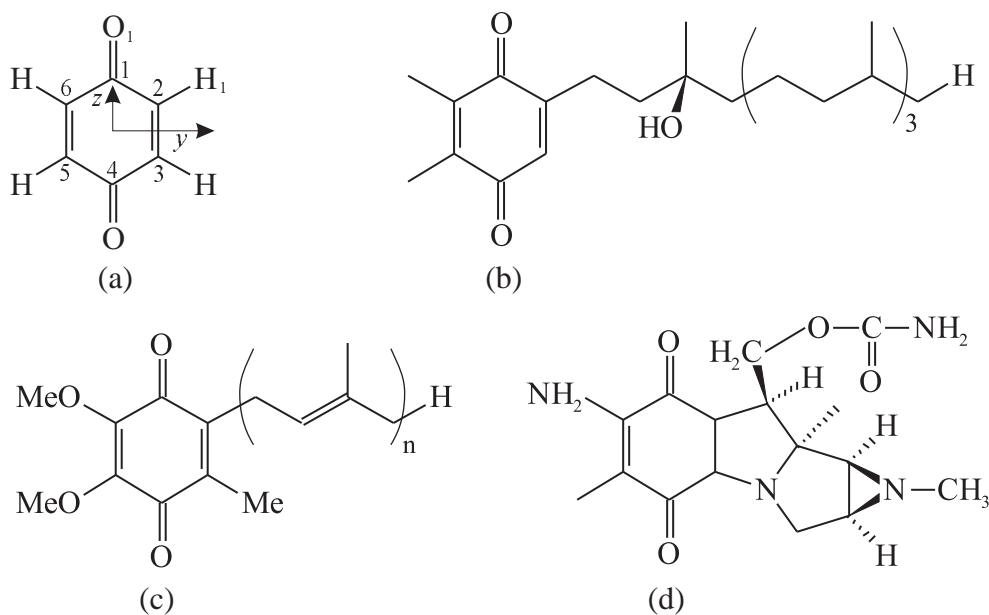
“One of the more persisting spectroscopic problems in the past decade has been the assignment and analysis of the visible absorptions of para-benzoquinone.”

H. Veenfliet, D.A. Wiersma,  
*Chem. Phys.* **8**, 423 (1975).

Die Stoffklasse der Chinone besitzt in der Chemie und in der Biologie eine große Bedeutung. Dies gilt insbesondere für die Derivate des *para*-Benzochinons (PBQ)  $C_6H_4O_2$  (Abb. 1.1a), das Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

*Para*-Benzochinone fungieren bei in der Natur vorkommenden Elektronentransferprozessen als Elektronen- und Protonenakzeptoren, so z.B. bei der Photosynthese (Plastochinone, Abb. 1.1c) oder bei der Zellatmung (Ubichinone) [2]. Ubichinon (CoQ) und  $\alpha$ -Tocopherolchinon (Abb. 1.1b) sind Vorstufen der Vitamine E und K<sub>2</sub> und schützen die Zelle vor oxidativen [3] und radiativen Angriffen [4]. Mitomycine (Abb. 1.1d) werden zur Tumorbearbeitung eingesetzt [5].

In der chemischen Industrie werden PBQ und einige seiner Derivate als Vorstufen zu Farbstoffen (Cumarine, Anthrachinone, Xanthene) verwendet [6, 7]. PBQ-Derivate werden zum Schutz von Polymeren und anderen lichtempfindlichen Materialien vor radiativer Zersetzung verwendet [8]. Hydrochinon dient in der Fotografie als Entwickler [9]. Eine große Anzahl bedeutsamer Fotoreaktionen mit PBQ-Derivaten werden von Bruce [5] und Maruyama und Osuka [10] erwähnt. PBQ und einige seiner Derivate können  $\pi$ -Komplexe ausbilden [4], was zur Erhöhung der Stereoselektivität organischer Reaktionen ausgenutzt werden kann [11].



**Abb. 1.1:** *Para*-Benzochinon (a) und einige seiner wichtigen Derivate:  $\alpha$ -Tocopherolchinon (b), Plastochinon (c), Porfiromycin (d)).

Für die Mehrzahl der oben erwähnten Beispiele sind die Eigenschaften der PBQ-Derivate in elektronisch angeregten Zuständen von zentralem Interesse. Insbesondere für das prototypische *para*-Benzochinon (PBQ) (Abb. 1.1a) ist ein detailliertes Verständnis der Elektronenstruktur in den angeregten Zuständen wünschenswert, so dass das Molekül in der Vergangenheit Gegenstand einer Vielzahl theoretischer und expe-

rimenteller Untersuchungen geworden ist. Trotz der moderaten Größe von PBQ stellte sich die Deutung der experimentellen Befunde als außerordentlich schwierig heraus. Bereits vor 25 Jahren bezeichneten Veenfliet und Wiersma das Elektronenspektrum von PBQ als eines der länger bestehenden und nicht vollständig gelösten spektroskopischen Probleme [12]. Trotz weiterer intensiver Forschung konnte bis in die Gegenwart keine vollständig zufriedenstellende Interpretation gegeben werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe theoretischer Methoden zu einem tieferen Verständnis der experimentell beobachteten Phänomene zu gelangen. Neben diesem, auf das molekulare System fokussierten Aspekt, bietet sich zudem die Möglichkeit, verschiedene (neuere) theoretische Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf angeregte Zustände zu überprüfen. So wird in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, inwieweit sich akkurate Geometrien und Schwingungsfrequenzen für angeregte Zustände mit CASSCF und mit verschiedenen DFT-Methoden berechnen lassen. Weiterhin wird untersucht, ob durch Verwendung von Kraftfeldskalierungen mit an Grundzuständen optimierten Skalierungsfaktoren eine Verbesserung der Schwingungsfrequenzen angeregter Zustände erreicht werden kann. Für die CASPT2 und MSCASPT2-Methode werden Symmetriebrüche bei der Berechnung von Potentialflächen angeregter Zustände diskutiert. Im Rahmen der Simulation hochaufgelöster vibronischer Spektren wird eine revidierte Fassung der Sharp und Rosenstock'schen Methode [13] zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren vorgestellt. Ein bestehendes Computerprogramm [14] wurde entsprechend modifiziert und darüber hinaus um die Berechnung temperaturabhängiger *hotband* Intensitäten erweitert.





# Kapitel 2

## Quantenmechanische Grundlagen

### 2.1 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

Im Rahmen der Quantenmechanik wird ein molekulares System aus  $M$  Atomkernen und  $N$  Elektronen durch seine Wellenfunktion (WF)  $\Psi(\underline{Q}, \underline{q}, t) = \Psi(\underline{Q}_1, \dots, \underline{Q}_M, \underline{q}_1, \dots, \underline{q}_N, t)$  beschrieben, die mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  die zeitabhängige Schrödingergleichung (SGL) erfüllt

$$\hat{H}\Psi(\underline{Q}, \underline{q}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\underline{Q}, \underline{q}, t)}{\partial t} \quad . \quad (2.1)$$

Die SGL ist lediglich für einfachste (Modell-)Systeme analytisch lösbar. Für Vielteilchensysteme müssen Näherungen eingeführt und die Lösungen mit numerischen Verfahren gefunden werden. Das Betragsquadrat  $|\Psi(\underline{Q}, \underline{q}, t)|^2$  ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt  $t$  an dem gegebenen Satz von Raum-Spin-Koordinaten  $(\underline{Q}, \underline{q})$  von Kernen und Elektronen vorzufinden. Die Translationsbewegung des Gesamtsystems ist in den meisten Fällen nicht von Interesse und kann über die Separation der Schwerpunktsbewegung eliminiert werden.

### 2.2 Nichtrelativistischer Hamiltonoperator und zeitunabhängige Schrödingergleichung

Unterliegt das System keiner expliziten Zeitabhängigkeit und können relativistische Effekte vernachlässigt werden, so lässt sich die WF in ein Produkt aus einer zeitunabhängigen WF und einem Phasenfaktor zerlegen

$$\Psi(\underline{Q}, \underline{q}, t) = \Psi(\underline{Q}, \underline{q}) e^{-iEt/\hbar} \quad . \quad (2.2)$$

Die zeitunabhängige WF  $\Psi(\underline{Q}, \underline{q})$  erfüllt die zeitunabhängige SGL

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \Leftrightarrow \quad (\hat{H} - E)\Psi = 0 \quad . \quad (2.3)$$

Dabei ist  $E$  die Energie des Systems. Der Hamiltonoperator ist definiert als die Summe der kinetischen Einteilchen-Hamiltonoperatoren der Elektronen und Atomkerne sowie dem elektrostatischen Paarpotential der Elementarteilchen. In atomaren Einheiten gilt

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \frac{1}{M_K} \Delta_K - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \\ &= \hat{T}_e(\underline{q}) + \hat{T}_K(\underline{Q}) + \hat{V}_{eK}(\underline{Q}, \underline{q}) + \hat{V}_{ee}(\underline{q}) + \hat{V}_{KK}(\underline{Q})\end{aligned}\quad (2.4)$$

Hierin ist  $M_i$  die Masse und  $Z_i$  die Ladung des  $i$ -ten Kerns, und  $r$  bzw.  $R$  sind die Abstände zwischen den jeweiligen Teilchenpaaren.

### 2.3 Adiabatische Näherung

Um das Eigenwertproblem (2.3) weiter zu vereinfachen, wird eine Separation von Kern- und Elektronenbewegung angestrebt. Dies geschieht über eine Aufteilung des Hamiltonoperators (2.4) gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_K \quad (2.5)$$

$$\text{mit } \hat{H}_e = \hat{T}_e(\underline{q}) + \underbrace{\hat{V}_{eK}(\underline{Q}, \underline{q}) + \hat{V}_{ee}(\underline{q}) + \hat{V}_{KK}(\underline{Q})}_{=\hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})} \quad (2.6)$$

$\hat{H}_e$  wird als elektronischer Hamiltonoperator bezeichnet<sup>1</sup>. Für diesen kann die zeitunabhängige, elektronische SGL aufgestellt und formal gelöst werden (entspricht der Annahme einer vollständigen SGL mit  $\hat{T}_K = 0$  und wird daher auch als *fixed nuclei approximation* bezeichnet). Da  $\hat{H}_e$  hermitisch ist, existiert ein Eigenwertspektrum aus  $m$  Energien  $E_{e,m}$  und eine entsprechende Zahl an orthogonalen Eigenfunktionen  $\Phi_m$ , die zu den verschiedenen elektronischen Zuständen des Systems gehören

$$\hat{H}_e \Phi_m(\underline{Q}, \underline{q}) = E_{e,m} \Phi_m(\underline{Q}, \underline{q}) \quad (2.7)$$

Für jede feste Kernanordnung existiert ein vollständiger Satz  $\{\Phi_m\}$ , der denselben Hilbertraum wie die Total-WFn  $\Psi(\underline{Q}, \underline{q})$  aufspannt. Demnach kann jede Total-WF in die Basis der elektronischen WFn entwickelt werden:

$$\Psi(\underline{Q}, \underline{q}) = \sum_{m=0}^{\infty} \chi_m(\underline{Q}) \Phi_m(\underline{Q}, \underline{q}) \quad (2.8)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $\chi_m$  sind lediglich abhängig von der Kernanordnung  $\underline{Q}$  und lassen sich auch als Kern-WFn auffassen. Einsetzen von (2.8) in die totale

<sup>1</sup>In der vorliegenden Darstellung wird der Term  $V_{KK}(\underline{Q})$  in  $\hat{H}_e$  einbezogen. Diese Variante wird von mehreren Autoren favorisiert, z.B. [15, 16, 17]. Daneben finden sich in der Literatur auch Darstellungen, bei denen  $V_{KK}(\underline{Q})$  nicht  $\hat{H}_e$  zugerechnet wird, z.B. [18, 19]. Bei der Lösung des elektronischen Problems fungiert  $V_{KK}(\underline{Q})$  lediglich als Konstante.

SGL (2.3), Multiplikation von links mit  $\Phi_n^*$ , Integration über  $\underline{q}$  und Ausnutzen der Beziehung <sup>2</sup>  $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle_{\underline{q}} = \delta_{nm}$  ergibt

$$\sum_m \left\{ \int d\underline{q} \Phi_n^* \hat{T}_K \Phi_m + (E_{e,m} - E) \delta_{nm} \right\} \chi_m = 0 \quad . \quad (2.9)$$

Da der Differentialoperator  $\hat{T}_K(\underline{Q})$  sowohl auf  $\Phi_m(\underline{Q}, \underline{q})$  als auch auf  $\chi_m(\underline{Q})$  wirkt, muss (2.9) nach Produktregel ausgewertet werden. Es gilt

$$\begin{aligned} \int d\underline{q} \Phi_n^* \hat{T}_K \Phi_m \chi_m &= \chi_m \langle \Phi_n | \hat{T}_K | \Phi_m \rangle_{\underline{q}} - 2 \sum_K \frac{1}{2M_K} (\langle \Phi_n | \nabla_K | \Phi_m \rangle_{\underline{q}}) (\nabla_K \chi_m) \\ &\quad + \hat{T}_K \chi_m \delta_{nm} \quad . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Einsetzen von (2.10) in (2.9) und Auflösen nach  $\chi_n$  ergibt

$$\{ \hat{T}_K + (E_{e,n} - E) \} \chi_n = \sum_m \hat{\Lambda}_{nm} \chi_m \quad (2.11)$$

oder in Matrixform für sämtliche elektronische Zustände

$$\{ \underline{T}_K + \underline{E}_{e,n} - \underline{E} \} \underline{\chi} = E \underline{\chi} \quad (2.12)$$

$$\text{mit } \hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q}) = \sum_K \frac{1}{M_K} \underbrace{(\langle \Phi_n | \nabla_K | \Phi_m \rangle_{\underline{q}})}_{f_{nm}(\underline{Q})} \nabla_K + \sum_K \frac{1}{2M_K} \underbrace{(\langle \Phi_n | \Delta_K | \Phi_m \rangle_{\underline{q}})}_{h_{nm}(\underline{Q})} \quad . \quad (2.13)$$

Die  $\hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q})$  werden als *nichtadiabatische Kopplungsoperatoren* bezeichnet, die einzelnen Komponenten  $f_{nm}(\underline{Q})$  und  $h_{nm}(\underline{Q})$  als *nichtadiabatische Kopplungselemente erster bzw. zweiter Ordnung* [20]. Für einen gebundenen Zustand  $n$  ist stets  $f_{nn}(\underline{Q}) = 0$  [18].

**BH- und BO-Näherung** Es existieren verschiedene Näherungen zu (2.12) [18]: In der Born-Huang(BH)-Näherung werden alle Nebendiagonalelemente von  $\hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q})$  ( $n \neq m$ ) vernachlässigt. Damit wird (2.12) diagonal. In der Born-Oppenheimer(BO)-Näherung werden sämtliche  $\hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q})$  vernachlässigt, so dass (2.11) übergeht in

$$\{ \hat{T}_K + (E_{e,n} - E) \} \chi_n = 0 \quad . \quad (2.14)$$

Dies ist eine SGL für die Kerne, die sich in einem Potential  $E_{e,n} = E_{e,n}(\underline{Q})$  bewegen, das lediglich von einem einzigen elektronischen Zustand erzeugt wird.  $E_{e,n}(\underline{Q})$  wird

<sup>2</sup>Der Index hinter dem Dirac'schen Bracket-Ausdruck gibt die Integrationsvariable an.

auch als Potentialhyperfläche (engl. *potential energy surface* (PES)) bezeichnet. Zumeist existieren für (2.14) zu einem vorgegebenem elektronischen Zustand  $n$  mehrere ( $v$ ) Lösungen, so dass ein Satz von  $v$  orthogonalen Kern-WFn erhalten wird:

$$\{\hat{T}_K + (E_{e,n}(\underline{Q}) - E_{nv})\} \chi_{nv}(\underline{Q}) = 0 \quad . \quad (2.15)$$

Mit der BO- oder BH-Näherung kann die totale WF eines Systems als Produkt aus einer elektronischen WF und einer Kern-WF geschrieben werden

$$\Psi_{nv}(\underline{Q}, \underline{q}) = \chi_{nv}(\underline{Q}) \Phi_n(\underline{Q}, \underline{q}) \quad . \quad (2.16)$$

Die elektronische WF ist in beiden Näherungen identisch und wird zuweilen auch als “parametrisch abhängig von  $\underline{Q}$ ” bezeichnet. Die diagonale Korrektur (zweiter Term in (2.13)) in der BH-Näherung ist in vielen Fällen klein und kann als massenabhängige Modifikation der BO-PES angesehen werden. Hierdurch resultieren insbesondere verschiedene Potentiale für verschiedene Isotopomere.

Die BH- wie die BO-Näherung ist immer dann gut, wenn die über  $\hat{\Lambda}_{nm}$  vermittelte Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen  $n$  und  $m$  klein ist. Das ist üblicherweise der Fall, wenn die zugehörigen Energieniveaus  $E_{e,n}$  und  $E_{e,m}$  weit voneinander separiert sind. In der Nähe von vermiedenen Kreuzungen oder konischen Durchschneidungen [21] von Potentialflächen sind sie dagegen i.d.R. nicht sinnvoll.

**CA-Näherung** Formal kann die totale WF  $\Psi(q, Q)$  auch exakt ausgedrückt werden durch eine Entwicklung in elektronischen WFn an einer festen Kernanordnung (typischerweise die Gleichgewichtsgeometrie des GZ)

$$\Psi(\underline{Q}, \underline{q}) = \sum_m^{\infty} \chi_m(\underline{Q}) \Phi_m(\underline{Q}_0, \underline{q}) \quad . \quad (2.17)$$

Einsetzen in die SGL (2.3) und analoges Verfahren wie in (2.9)–(2.16) (Vernachlässigung von  $\underline{\underline{A}}$ ) führt zur grob-adiabatischen (*crude-adiabatic* CA) Näherung, bei der die totale WF formuliert wird als Produkt einer Kern-WF mit einer elektronischen WF, die nicht mehr explizit von  $\underline{Q}$  abhängt

$$\Psi(\underline{Q}, \underline{q})_{nv} = \chi_{nv}(\underline{Q}) \Phi_n(\underline{Q}_0, \underline{q}) \quad . \quad (2.18)$$

Die CA-Näherung ist besonders bequem, da zur Ermittlung der Kernbewegung nicht die Berechnung einer 3N-6-dimensionalen (3N-5 für lineare Moleküle) Potentialhyperfläche notwendig ist. Mit zunehmender Abweichung der Kernanordnungen von  $\underline{Q}_0$ , wird die CA-Näherung i.A. aber zunehmend schlecht. Alle drei vorgestellten Näherungen (BH, BO, CA) werden zuweilen kurz als *adiabatische Näherungen* bezeichnet.

**HT-Entwicklung.** Eine Möglichkeit zur Verbesserung der CA-Näherung besteht in Wiedereinführung der  $\underline{Q}$ -Abhängigkeit in die elektronische WF über eine Störentwicklung. In der Herzberg-Teller(HT)-Entwicklung geschieht dies über eine Taylor-Entwicklung des Potentials der elektronischen SGL. In der CA-Näherung ist der elektronische Hamiltonoperator gegeben als

$$\hat{H}_e(\underline{Q}_0, \underline{q}) = \hat{T}_e(\underline{q}) + \hat{U}(\underline{Q}_0, \underline{q}) \quad . \quad (2.19)$$

Diese Gleichung entspricht Gl.(2.6) bis auf die Beschränkung auf eine einzige Kernanordnung. Die Differenz zwischen beiden Gleichungen liegt im Potential  $\hat{U}$  und lässt sich ausdrücken als

$$\begin{aligned} \Delta\hat{U}(\underline{Q}_0, \underline{q}) &= \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q}) - \hat{U}(\underline{Q}_0, \underline{q}) \\ &= \sum_K \left( \frac{\partial \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_K} \right)_{\underline{Q}_0} Q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,L} \left( \frac{\partial^2 \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_K \partial Q_L} \right)_{\underline{Q}_0} Q_K Q_L + \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

Verwendung von RS-PT in erster Ordnung führt zur expandierten elektronischen CA-WFn der Form

$$\Phi_n(\underline{Q}, \underline{q}) = \Phi_n(\underline{Q}_0, \underline{q}) + \sum_{m \neq n} a_{mn}(\underline{Q}) \Phi_m(\underline{Q}_0, \underline{q}) \quad (2.21)$$

$$\text{mit } a_{mn}(\underline{Q}) = \frac{\langle m | \Delta\hat{U}(\underline{Q}, \underline{q}) | n \rangle}{E_n(\underline{Q}_0) - E_m(\underline{Q}_0)} + \sum_{l \neq n} \frac{\langle m | \Delta\hat{U}(\underline{Q}, \underline{q}) | l \rangle \langle l | \Delta\hat{U}(\underline{Q}, \underline{q}) | n \rangle}{[E_n(\underline{Q}_0) - E_m(\underline{Q}_0)][E_n(\underline{Q}_0) - E_l(\underline{Q}_0)]} + \dots \quad (2.22)$$

Einsetzen von (2.20) in (2.22) führt zu

$$\begin{aligned} a_{mn}(\underline{Q}) &= \sum_K \frac{\langle m | \left( \frac{\partial \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_K} \right)_{\underline{Q}_0} | n \rangle}{E_n(\underline{Q}_0) - E_m(\underline{Q}_0)} Q_K + \sum_{K,L} \left\{ \frac{\langle m | \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_K \partial Q_L} \right)_{\underline{Q}_0} | n \rangle}{E_n(\underline{Q}_0) - E_m(\underline{Q}_0)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\substack{l \neq n \\ l \neq m}} \frac{\langle m | \left( \frac{\partial \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_K} \right)_{\underline{Q}_0} | l \rangle \langle l | \left( \frac{\partial \hat{U}(\underline{Q}, \underline{q})}{\partial Q_L} \right)_{\underline{Q}_0} | n \rangle}{[E_n(\underline{Q}_0) - E_l(\underline{Q}_0)][E_m(\underline{Q}_0) - E_l(\underline{Q}_0)]} \right\} Q_K Q_L + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

Die totale Herzberg-Teller(HT)-WF lässt sich somit schreiben als

$$\Psi_{nv}(\underline{Q}, \underline{q}) = \left\{ \Phi_n(\underline{Q}_0, \underline{q}) + \sum_{m \neq n} a_{mn}(\underline{Q}) \Phi_m(\underline{Q}_0, \underline{q}) \right\} \chi_{nv}(\underline{Q}) \quad . \quad (2.24)$$

In LCAO-basierten Rechnungen zeigt die HT-Entwicklung zumeist ein schlechtes Konvergenzverhalten. Dies ist insofern verständlich, als die WFn  $\Psi_{nv}(\underline{Q}, \underline{q})$  mit Kernanordnungen  $\underline{Q} \neq \underline{Q}_0$  durch AO-Basisfunktionen dargestellt werden müssen, die nicht auf den Kernen sondern an den Positionen entsprechend  $\underline{Q}_0$  zentriert sind.

## 2.4 Lösung der elektronischen SGL: das HF-Verfahren

Nach der in adiabatischer Näherung (2.16) gegebenen Separation in eine elektronische WF und eine Kern-WF kann zunächst die elektronische SGL (2.7) separat gelöst werden. Aufgrund der Paarwechselwirkung  $\hat{V}_{ee}$  der Elektronen im elektronischen Hamiltonoperator (2.6) ist die elektronische SGL immer noch bei weitem zu kompliziert, um sie analytisch zu lösen. In der Einteilchennäherung (auch *mean field*-Näherung genannt), wird die elektronische WF durch ein Produkt von Einteilchen-WFn  $\phi_i$  (Orbitalen) approximiert und  $V_{ee}$  durch ein effektives Einteilchenpotential ersetzt. Die elektronische WF muss – entsprechend dem Fermionencharakter der Elektronen – antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung zweier Elektronen sein [22]. Weiterhin dürfen sich nach dem Pauliprinzip keine zwei Elektronen mit identischem Spin am selben Ort befinden.

In der *Hartree-Fock*(HF)-Methode [23] werden die beiden letztgenannten Eigenschaften durch Formulierung der WF als Slaterdeterminante (SD) aus orthonormierten Orbitalen berücksichtigt

$$\Phi(\underline{q}_1, \underline{q}_2, \dots, \underline{q}_N) = \left( \frac{1}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} . \quad (2.25)$$

Hierbei ist den Orbitalen der Elektronenindex in Klammern nachgestellt. Eine für SDs häufig verwendete Kurzschreibweise ist  $|\phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \dots \cdot \phi_N\rangle$ . Als effektives Einteilchenpotential für das  $i$ -te Elektron wird der Fockoperator  $\hat{f}(i)$  verwendet

$$\hat{f}(i) = \hat{h}_i + v_i^{HF}(1) \quad (2.26)$$

$$\text{mit } \hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{K>L}^M \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (2.27)$$

$$v_i^{HF}(1) = \sum_{b \neq i}^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) = \sum_{b \neq i}^N \int d\underline{q}_2 \phi_b^*(2) r_{12}^{-1} (1 - \hat{P}_{12}) \phi_b(2) \quad . \quad (2.28)$$

Dabei wird  $\hat{J}_b(1)$  als *Coulomboperator* und  $\hat{K}_b(1)$  als *Austauschoperator* bezeichnet. Der Permutationsoperator  $\hat{P}_{12}$  vertauscht die Elektronenindices 1 und 2. Die elektronische SGL wird damit separierbar in einen Satz von  $N$  Einteilchengleichungen

$$\hat{f}_i(1)|\phi_i(1)\rangle = \varepsilon_i|\phi_i(1)\rangle \quad , \quad (2.29)$$

die als *kanonische HF-Gleichungen* bezeichnet werden [15]. Hierin ist  $\varepsilon_i$  die *Orbitalenergie* und es gilt

$$\varepsilon_i = \langle i | \hat{f} | i \rangle = \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_b \left( \langle ib | r_{12}^{-1} | ib \rangle - \langle ib | r_{12}^{-1} | bi \rangle \right) \quad (2.30)$$

$$= \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_b \langle ib | | ib \rangle \quad . \quad (2.31)$$

Für die Gesamtenergie des  $N$ -Elektronensystems ergibt sich

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_b \langle ib | | ib \rangle \quad . \quad (2.32)$$

Bisher wurden keine Annahmen über die Art der Orbitale gemacht. Bei molekularen Berechnungen in der Quantenchemie wird in überwiegendermaßen von der *LCAO-Entwicklung* Gebrauch gemacht, bei der die Molekülorbitale (MOs)  $\phi_i$  durch eine lineare Expansion in einen Satz von atomzentrierten Funktionen  $\phi_\mu$  (AOs) dargestellt werden

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad , \quad i = 1, \dots, K \quad . \quad (2.33)$$

Die Lösung der elektronischen SGL erfolgt durch lineare Variation der Expansionskoeffizienten  $C_{\mu i}$ . Nach dem *Variationsprinzip* wird der optimale Satz von  $C_{\mu i}$  durch Minimierung des Energieausdrucks in (2.32) unter Berücksichtigung des Erhalts der Orthonormiertheit der  $\phi_i$  gefunden. Einsetzen von (2.33) in (2.29) und Multiplikation von links mit  $\phi_v^*$ ,  $v \in [1, K]$  führt zu

$$\sum_{\mu} F_{v\mu} C_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{v\mu} C_{\mu i} \quad (2.34)$$

$$\text{mit } F_{v\mu} = \int d\underline{q}_1 \phi_v(1)^* \hat{f}(1) \phi_\mu(1) \quad , \quad S_{v\mu} = \int d\underline{q}_1 \phi_v(1)^* \phi_\mu(1) \quad . \quad (2.35)$$

Durch Multiplikation mit einem anderen  $\phi^*$  können insgesamt  $K$  dieser Gleichungen aufgestellt werden, die sich in der Matrixgleichung

$$\underline{\underline{F}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (2.36)$$

zusammenfassen lassen. Gleichung (2.36) wird als *Roothaan-Hall-Gleichung* bezeichnet (für ein *closed shell*-System unter Verwendung des RHF-Ansatzes). Sie stellt ein allgemeines Eigenwertproblem dar. Aufgrund der impliziten Abhängigkeit des Fockoperators von den Orbitalen muss die Gleichung iterativ gelöst werden (SCF-Prozedur). Üblicherweise wird die Anzahl  $K$  der Basisfunktionen größer gewählt als die Anzahl der Elektronen. Nach dem Aufbauprinzip werden die MOs mit der niedrigsten Orbitalenergie mit Elektronen besetzt, d.h. aus ihnen wird die Slaterdeterminante gebildet. Die übrigen MOs werden als *virtuelle* MOs bezeichnet.

Die konkrete Form der AO-Basisfunktionen lehnt sich zumeist an die Lösungen der SGL für das H-ähnliche Atom an. Da mit den Funktionen in (2.36) eine große Anzahl an Integralen berechnet werden muss, ist die Wahl der AO-Funktionen aber auch von rechentechnischen Aspekten geprägt. Bei *ab initio*-Rechnungen werden heute überwiegend kontrahierte Gaussfunktionen (GF) [24, 25] verwendet.

Die Einteilchennäherung und der Ansatz der WF als Slaterdeterminante führt zu einer Abweichung der HF-Energie von der exakten nichtrelativistischen Energie  $E^{\text{nr}}$ . Die Differenz wird als *Korrelationsenergie* [26] bezeichnet

$$E^{\text{corr}} = E^{\text{nr}} - E^{\text{HF}} \quad . \quad (2.37)$$

Da die HF-Methode variational ist, ist  $E^{\text{corr}}$  stets negativ. Darüber hinaus ist  $E^{\text{corr}}$  basisatzabhängig und verschwindet auch im Fall einer vollständigen Einteilchenbasis nicht. In den *post*-HF-Verfahren werden Korrelationsbeiträge erfasst, indem die WF als Linearkombination mehrerer Determinanten formuliert wird (*CI-Entwicklung*, vgl. Kap.3.1). Neben der HF-Grundzustandsdeterminante werden weitere Determinanten zumeist durch Permutation von virtuellen und besetzten MOs generiert. Für die in dieser Arbeit verwendeten *post*-HF-Verfahren werden weitere Einzelheiten in Kap.3 beschrieben.

Aus quantenchemischer Sicht erweist sich die Unterteilung der Korrelationsenergie in *dynamische* und *statische Korrelationsbeiträge* als nützlich. Unter statischer Korrelation werden solche Beträge subsummiert, die sich durch die starke Konfigurationswechselwirkung der Referenzdeterminante mit einigen wenigen entarteten oder fast-entarteten Determinanten ergeben (*near degeneracies*). Statische Korrelation spielt insbesondere bei homolytischen Dissoziationsprozessen eine wichtige Rolle, da mit zunehmendem Abstand der Molekülfragmente die Grundzustandskonfiguration mit einer zweiten Konfiguration entartet. Aus diesem Grund wird der Korrelationstyp auch als langreichweitig bezeichnet. In delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen und bei angeregten Zuständen spielt die statische Korrelation oft eine wesentliche Rolle. Statische Korrelationsbeiträge können mit einer CI-Entwicklung gut erfasst werden.

Dynamische Korrelation umfasst dagegen die nicht-statischen Beiträge der Korrelationsenergie. Sie ist in einer CI-Entwicklung nur mit großen Expansionslängen erfassbar und weist auch bezüglich der Erweiterung der AO-Basis (mit Funktionen höherer Drehimpulszahl) eine sehr langsame Konvergenz auf. Dynamische Korrelation geht zu einem überwiegenden Maße auf paarweise korrelierte Elektronenbewegung<sup>3</sup> zurück. Da dieser Korrelationsbeitrag mit zunehmendem Elektronenabstand  $r_{12}$  abnimmt, wird er als kurzreichweitig bezeichnet. Im Gegensatz zur statischen Korrelation lässt sich dynamische Korrelation besser störungstheoretisch erfassen oder empirisch abschätzen.

Die Begriffsbildung von dynamischer und statischer Korrelation geht auf Arbeiten von Sinanoğlu und Silverstone zurück [28, 29, 30] und stellt lediglich eine ungefähre Kategorisierung der Korrelationsbeiträge dar. Daneben wurden mehrere Versuche unternommen, eine striktere Definition zu etablieren [31].

<sup>3</sup>Hiermit sind die 2-Körper-Terme einer störungstheoretischen Betrachtung gemeint. In Systemen, in denen Elektronen über größere Räume näherungsweise ein konstantes Potential erfahren, wie z.B. in  $\pi$ -Systemen [27], erhalten Mehrkörper-Terme eine zunehmende Bedeutung.



## 2.5 Lösung der Kern-SGL: die Harmonische Näherung

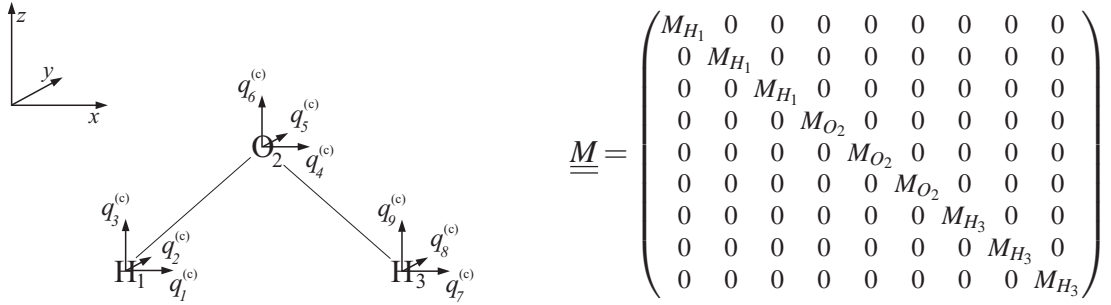
Das große Interesse an Lösungen der Kern-SGL ist zu einem wesentlichen Teil auf den Interpretationsbedarf der Schwingungsspektren von polyatomaren Molekülen (z.B. IR, Raman- oder schwingungsaufgelöste Elektronenspektren) zurückzuführen. Hier stellen theoretische Berechnungen eine unentbehrliche Hilfe dar. In diesem Abschnitt wird die Standardlösung für dieses Problem präsentiert. Vorab sei erwähnt, dass im Rahmen der Lösung einige tiefgreifende Näherungen – insbesondere die Annahme der Separierbarkeit von Schwingungs-, Rotations- und Translationsbewegungen sowie die Harmonische Näherung – gemacht werden müssen. Dies geschieht einerseits, um die (numerische) Komplexität des Problems zu vermindern. Andererseits sind die Näherungen aber auch notwendig, um die Ergebnisse in einer für den Spektroskopiker anschaulichen Form zu erhalten<sup>4</sup>. Das Modell der entkoppelten, harmonischen Molekülschwingungen hat sich als außerordentlich praktisch erwiesen und liefert in vielen Fällen Ergebnisse von ausreichender Genauigkeit. Fälle, in denen die harmonische Näherung schlechte Ergebnisse produziert, können oft auf ein harmonisches Problem mit störungstheoretischer Korrektur zurückgeführt werden. Selbst in Bereichen, wo die harmonische Näherung vollständig versagt, werden häufig harmonische Funktionen als Ausgangsbasis verwendet. Ursache hierfür ist, dass der harmonische Oszillator eines der wenigen exakt und analytisch lösbaren Probleme der Quantenmechanik darstellt.

Im Folgenden wird das Problem zunächst im Rahmen der klassischen Mechanik gelöst. Hieraus können die Fundamentalfrequenzen und die klassischen Trajektorien der Normalmoden erhalten werden. Im Anschluss daran wird das Problem quantenmechanisch behandelt.

### 2.5.1 Klassische Lösung der Bewegungsgleichung

**Kartesische Verschiebungskoordinaten und Lagrangegleichungen** Die aus der adiabatischen Näherung erhaltene Potentialhyperfläche (PES) ist  $3N$ -dimensional und somit bei polyatomaren Molekülen i.d.R. nicht vollständig berechenbar. In vielen Fällen aber beschränkt sich das Interesse nur auf einen sehr kleinen Ausschnitt der PES. Bei nicht zu starken Schwingungsanregungen weicht die Anordnung der  $N$  Kerne des Moleküls nicht wesentlich von der Minimumsgeometrie, d.h. von der Stelle eines lokalen Minimums auf der PES, ab. Zur Beschreibung der Kernbewegung empfehlen sich daher kartesische Verschiebungskoordinaten  $\underline{q}^{(c)} = (q_1^{(c)}, q_2^{(c)}, q_3^{(c)}, \dots, q_{3N}^{(c)})^T$ , die relativ zum Minimum definiert werden (siehe Abb. 2.1).

<sup>4</sup>So wird z.B. in quantendynamischen Ansätzen, die über die harmonische Näherung hinausgehen, oft eine *spektrale Quantisierung* vorgenommen, die nichts anderes darstellt als die Repräsentation der WF in einem Unterraum von harmonischen Oszillatorfunktionen.



**Abb. 2.1:** links: Definition kartesischer Verschiebungskoordinaten am Beispiel des H<sub>2</sub>O-Moleküls. An der Gleichgewichtslage jedes Kerns wird ein eigenes kartesisches Dreiein aufgespannt, mit dem die Auslenkung des jeweiligen Kerns aus dem Minimum angegeben werden kann. rechts: Massenmatrix für das H<sub>2</sub>O-Molekül. Die Masse eines Atoms taucht in drei aufeinander folgenden Diagonalelementen auf.

Die Kern-Dynamik lässt sich über die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen beschreiben

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \left( \frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = 0 \quad , \quad i = 1, 2 \dots 3N \quad . \quad (2.38)$$

Dabei ist  $L = T - V$  die Langrange-funktion, die sich aus der Differenz von kinetischer und potentieller Energie zusammensetzt. Der Lagrange-Formalismus besitzt den Vorteil, dass er unabhängig von der Art der Koordinaten  $q_i$  ist und somit die Wahl eines dem Problem angepassten Koordinatensatzes gestattet. Zudem erlaubt er leicht den Übergang von der klassischen Betrachtungsweise in die quantenmechanische. Im Folgenden wird das Problem zunächst klassisch betrachtet. Die kinetische Energie der Kerne ist gegeben durch

$$T = T(\underline{\dot{q}}^{(c)}) = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} M_i (\dot{q}_i^{(c)})^2 \quad (2.39)$$

$$\text{bzw. in Matrixform} \quad T = \frac{1}{2} \underline{\dot{q}}^{(c)T} \underline{\underline{M}} \underline{\dot{q}}^{(c)} \quad , \quad (2.40)$$

wobei die  $3N \times 3N$  Massenmatrix  $\underline{\underline{M}}$  die atomaren Massen<sup>5</sup>  $M_i$  auf der Diagonale enthält (siehe Abb.2.1). Die potentielle Energie, die in diesem Abschnitt mit  $V$  bezeichnet wird, ist nichts anderes als die in Kap.2.3 definierte PES  $E_{e,n}(\underline{Q})$ . Da – wie erwähnt – nur ein kleiner Ausschnitt der PES um die Minimumsgeometrie  $\underline{q}_0$  interessiert, kann  $V = V(\underline{q}^{(c)})$  an dieser Stelle in guter Näherung in eine Taylorreihe entwickelt werden

$$V(\underline{q}^{(c)}) = V(\underline{q}_0^{(c)}) + \sum_i^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i^{(c)}} \right)_{\underline{q}_0} q_i^{(c)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i^{(c)} \partial q_j^{(c)}} \right)_{\underline{q}_0} q_i^{(c)} q_j^{(c)} + \dots \quad (2.41)$$

<sup>5</sup>Es wird hier die Atommasse, nicht die Kernmasse verwendet. Aufgrund der adiabatischen Näherung wird davon ausgegangen, dass die Elektronen den Kernen instantan folgen.

Wird nun die potentielle Energie am Minimum auf Null festgesetzt, so verschwindet in (2.41) der erste Term auf der rechten Seite. Per definitionem verschwinden am Minimum auch die ersten Ableitungen:  $\partial V / \partial q_i^{(c)} = 0$ . In der *harmonischen Näherung* werden alle Terme von höherer als zweiter Ordnung vernachlässigt, so dass (2.41) übergeht in

$$V(\underline{q}^{(c)}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N} \underbrace{\left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i^{(c)} \partial q_j^{(c)}} \right)_{\underline{q}_0}}_{=-F_{ij}^{(c)}} q_i^{(c)} q_j^{(c)} \quad . \quad (2.42)$$

Die zweiten Ableitungen werden als kartesische Kraftkonstanten  $F_{ij}^{(c)}$  bezeichnet. Sie können in einer Matrix  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  gesammelt werden.  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  ist symmetrisch und wird häufig als *kartesisches Kraftfeld* bezeichnet. Damit lässt sich (2.42) in Matrixform schreiben als

$$V(\underline{q}^{(c)}) = -\frac{1}{2} \underline{q}^{(c)T} \underline{\underline{F}}^{(c)} \underline{q}^{(c)} \quad . \quad (2.43)$$

Da  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  i.d.R. nichtdiagonal ist, sind die  $3N$  Lagrangegleichungen (2.38) miteinander gekoppelt.

**Normalkoordinaten** Zur Entkopplung der Gleichungen ist es bequem kartesisch-massegewichtete Verschiebungskoordinaten zu verwenden

$$q_i^{(cm)} = \sqrt{M_i} q_i^{(c)} \quad \text{bzw. in Matrixform} \quad \underline{q}^{(cm)} = \underline{\underline{M}}^{\frac{1}{2}} \underline{q}^{(c)} \quad . \quad (2.44)$$

In diesen Koordinaten nehmen die Lagrangegleichungen eine besonders einfache Form an (s.u.), da die kinetische Energie als Einheitsmatrix dargestellt werden kann<sup>6</sup>:

$$T(\underline{q}^{(cm)}) = \frac{1}{2} \sum_i (\dot{q}_i^{(cm)})^2 \quad \text{bzw. in Matrixform} \quad T = \frac{1}{2} \underline{\dot{q}}^{(cm)T} \underline{\dot{q}}^{(cm)} \quad . \quad (2.45)$$

Bei der Neuformulierung von  $V = V(\underline{q}_i^{(cm)})$  muss das dimensionsbehaftete kartesische Kraftfeld mit transformiert werden

$$\begin{aligned} V &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{F_{ij}^{(c)}}{\sqrt{M_i} \sqrt{M_j}} \sqrt{M_i} q_i^{(c)} \sqrt{M_j} q_j^{(c)} \quad \text{bzw.} \quad V = -\frac{1}{2} \underbrace{\underline{q}_i^{(c)T}}_{\underline{\underline{M}}^{\frac{1}{2}}} \underbrace{\underline{\underline{M}}^{-\frac{1}{2}} \underline{\underline{F}}^{(c)} \underline{\underline{M}}^{-\frac{1}{2}}}_{\underline{\underline{F}}^{(cm)}} \underbrace{\underline{\underline{M}}^{\frac{1}{2}} \underline{q}_j^{(c)}}_{\underline{q}_j^{(cm)}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij}^{(cm)} q_i^{(cm)} q_j^{(cm)} \quad \text{bzw.} \quad = -\frac{1}{2} \underline{q}^{(cm)T} \underline{\underline{F}}^{(cm)} \underline{q}^{(cm)} \quad . \end{aligned} \quad (2.46)$$

<sup>6</sup>Hier und im Folgenden werden die Gleichungen sowohl exemplarisch in einer Koordinate mit Index  $i$  als auch vollständig über entsprechende Vektor- und Matrixformen angegeben.

In (2.45) hängt  $T$  explizit nur von den Ableitungen  $\dot{q}_i^{(cm)}$  ab, und in (2.46) hängt  $V$  nur von  $q_i^{(cm)}$  ab. Daher nehmen die Lagrangegleichungen (2.38) in kartesisch-massegewichteten Koordinaten folgende Form an

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i^{(cm)}} \right) - \left( \frac{\partial V}{\partial q_i^{(cm)}} \right) = 0 \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad . \quad (2.47)$$

Einsetzen der Ausdrücke (2.45) und (2.46), Durchführung der partiellen Differentiation und der Zeitableitung sowie Ausnutzung der Beziehung  $F_{ij}^{(cm)} = F_{ji}^{(cm)}$  führt zu

$$\ddot{q}_i^{(cm)} + \sum_{j=1}^{3N} F_{ij}^{(cm)} q_j^{(cm)} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \underline{\ddot{q}}^{(cm)} + \underline{\underline{F}}^{(cm)} \underline{q}^{(cm)} = \underline{0} \quad . \quad (2.48)$$

Die kartesisch-massegewichtete Kraftkonstantenmatrix  $\underline{\underline{F}}^{(cm)}$  ist i.A. nichtdiagonal, kann aber – da sie symmetrisch ist – stets über eine unitäre Transformation mit einer Matrix  $\underline{\underline{U}}$  in Diagonalgestalt gebracht werden. Dies entspricht einem Wechsel der Koordinatenbasis gemäß

$$q_i^{(cm)} = \sum_j U_{ij} q_j^{(n)} \quad \text{bzw.} \quad \underline{q}^{(cm)} = \underline{\underline{U}} \underline{q}^{(n)} \quad (2.49)$$

$$\Leftrightarrow \quad q_j^{(n)} = \sum_i U_{ji} q_i^{(cm)} \quad \text{bzw.} \quad \underline{q}^{(n)} = \underline{\underline{U}}^{-1} \underline{q}^{(cm)} \quad . \quad (2.50)$$

Hierin ist  $\underline{\underline{U}}$  eine reelle und unitäre Matrix ( $\underline{\underline{U}}^{-1} = \underline{\underline{U}}^\dagger = \underline{\underline{U}}^T$ ). Die transformierten Koordinaten  $\underline{q}^{(n)}$  werden als Normalkoordinaten bezeichnet (SI-Einheit:  $\sqrt{kg}m$ , in praktischen Rechnungen aber zumeist  $\sqrt{AMU} \text{ bohr}$  oder  $\sqrt{AMU} \text{ \AA}$ ). Einsetzen von (2.49) in die Lagrangegleichung (2.48) und Multiplikation von links mit  $\underline{\underline{U}}^{-1}$  führt zu

$$\ddot{q}_i^{(n)} + \sum_j \sum_{k,l} U_{ik} F_{kl}^{(cm)} U_{lj} q_j^{(cm)} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \underline{\ddot{q}}^{(n)} + \underbrace{\underline{\underline{U}}^\dagger \underline{\underline{F}}^{(cm)} \underline{\underline{U}}}_{\underline{\underline{F}}^{\text{diag}}} \underline{q}^{(n)} = \underline{0} \quad (2.51)$$

$$\Leftrightarrow \quad \ddot{q}_i^{(n)} + f_i q_i^{(cm)} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \underline{\ddot{q}}^{(n)} + \underline{\underline{F}}^{\text{diag}} \underline{q}^{(n)} = \underline{0} \quad . \quad (2.52)$$

Nach Voraussetzung diagonalisiert  $\underline{\underline{U}}$  das kartesisch-massegewichtete Kraftfeld  $\underline{\underline{F}}^{(cm)}$ , womit die  $3N$  Lagrangegleichungen entkoppelt sind<sup>7</sup>. Das Diagonalelement der transformierten Matrix  $\underline{\underline{F}}_{ii}^{\text{diag}} = f_i$  (=Eigenwert von  $\underline{\underline{F}}^{(cm)}$ ) wird als Kraftkonstante der  $i$ -ten Normalmode bezeichnet. Die  $i$ -te Normalmode ist ein Basisvektor im Raum der Normalkoordinaten und lässt sich – nach Festlegung der Normalmoden auf eine definierte Reihenfolge – als Vektor schreiben  $q_i^{(n)} = \underline{q}_i^{(n)} = (0_1, 0_2, \dots, 1_i, \dots, 0_{3N})$ . Die  $q_i^{(n)}$

<sup>7</sup>In der Praxis werden  $\underline{\underline{U}}$  und  $\underline{\underline{F}}^{\text{diag}}$  aus  $\underline{\underline{F}}^{cm}$  über eine Diagonalisierungsroutine, wie z.B. das Jacobi-Verfahren, erhalten [32].

zugehörige kartesisch-massegewichtete Verschiebung  $\underline{q}_i^{(cmn)}$  befindet sich in der  $i$ -ten Spalte der Transformationsmatrix  $\underline{U}$  und wird folglich erhalten durch

$$\underline{q}_i^{(cmn)} = \underline{U} \underline{q}_i^{(n)} \quad , \quad i = 1, \dots, 3N \quad . \quad (2.53)$$

Mit (2.44) kann nun auch die zu  $\underline{q}_i^{(n)}$  gehörige kartesische Verschiebung  $\underline{q}_i^{(cn)}$  berechnet werden<sup>8</sup>

$$\underline{q}_i^{(cn)} = \underline{M}^{-\frac{1}{2}} \underline{q}_i^{(cmn)} \quad (2.54)$$

$$= \underline{M}^{-\frac{1}{2}} \underline{U} \underline{q}_i^{(n)} \quad (2.55)$$

$$= \underline{V} \underline{q}_i^{(n)} \quad . \quad (2.56)$$

Die  $i$ -te Spalte von  $\underline{V}$  enthält den kartesischen Verschiebungsvektor der  $i$ -ten Normalmode. Die Spalten von  $\underline{V}$  sind i.d.R. weder orthogonal zueinander noch normiert. In manchen Quantenchemieprogrammen (z.B. GAUSSIAN98 [33]) wird  $\underline{V}$  spaltenweise normiert ausgegeben. Die Normierung ist physikalisch zwar nicht sinnvoll [34], die normierten Vektoren eignen sich aber besser zur Visualisierung als die nichtnormierten. Wird die spaltenweise normierte Matrix mit  $\tilde{\underline{V}}$  bezeichnet, so gilt für jedes ihrer Elemente

$$\tilde{V}_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{\sum_i V_{ij}^2}} = V_{ij} \sqrt{m_j} \quad (2.57)$$

$$\text{mit } m_j = \frac{1}{\sum_i V_{ij}^2} \quad . \quad (2.58)$$

Die Größe  $m_j$  wird als *reduzierte Masse* der  $j$ -ten Normalmode bezeichnet.

**Lösung der entkoppelten Bewegungsgleichungen** Die entkoppelten Bewegungsgleichungen (2.52) stellen einfache harmonische Differentialgleichungen dar. Ihre Lösung ist gegeben durch

$$\underline{q}_i^{(n)} = A_i \cos(\omega t + \phi) \quad . \quad (2.59)$$

Hierbei ist  $A_i$  die Amplitude der Schwingung,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\phi$  die Phase. Rücktransformation in Verschiebungskoordinaten  $\underline{q}_i^{(cmn)}$  oder  $\underline{q}_i^{(cn)}$  mit (2.53) bzw. (2.56) zeigt sofort, dass bei einer Normalmode alle Atome des Moleküls mit derselben Phase um ihre Gleichgewichtslage schwingen. Zweifache Zeitableitung von (2.59) ergibt

$$\ddot{\underline{q}}_i^{(n)} = -A_i \omega^2 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.60)$$

$$= -\omega^2 \underline{q}_i^{(n)} \quad . \quad (2.61)$$

<sup>8</sup>Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Index  $i$ , der den Verschiebungsvektoren  $\underline{q}^{(cmn)}$  und  $\underline{q}^{(cn)}$  nachgestellt ist, sich immer auf die  $i$ -te Normalmode bezieht und nicht etwa eine Komponente dieser Vektoren bezeichnet.

Vergleich mit (2.52) liefert sofort die Beziehung zwischen Kraftkonstante  $f_i$  und Frequenz  $\nu$  bzw. Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der Schwingung

$$f_i = \omega^2 = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 = 4\pi^2\nu^2 = 4\pi^2c^2\tilde{\nu}^2 \quad . \quad (2.62)$$

$f_i$  ist dimensionsbehaftet ( $\frac{\text{J}}{\text{kg m}^2} = \frac{1}{\text{s}^2}$ ). Da die üblichen Quantenchemieprogramme keine SI-Einheiten verwenden, ist Sorgfalt bei der Umrechnung geboten.

Die Berechnung von harmonischen Kraftkonstanten schließt sich für gewöhnlich an eine Geometrieoptimierung des Systems in ein Extremum an. Dabei ist es sinnvoll, für beide Schritte dasselbe quantenchemische Modell zu verwenden. Von den  $3N$  Eigenwerten  $f_i$  sind sechs für nichtlineare Moleküle (bzw. fünf für lineare Moleküle) gleich Null<sup>9</sup>. Sie gehören zu den drei Translationsbewegungen und den drei (bzw. zwei) Rotationsbewegungen des Moleküls. In weiterführenden Betrachtungen von molekularen Schwingungen werden diese Bewegungen absepariert. Ein negativer Eigenwert (oder entsprechend (2.62): eine imaginäre Wellenzahl) deutet darauf hin, dass das Potential in (2.41) nicht an einem lokalen Minimum, sondern an einem Sattelpunkt der PES (Übergangszustand oder *transition state* (TS)) entwickelt wurde. Liegen mehrere negative Eigenwerte vor, so deutet dies auf einen Sattelpunkt höherer Ordnung hin.

## 2.5.2 Quantenmechanische Lösung des harmonischen Oszillators

Die Separation der Kernbewegungen in einen Translations-, Rotations- und Vibrationsanteil und die Entkopplung der Vibrationsbewegung in Normalmoden, die im vorangegangenen Abschnitt für die klassische Bewegungsgleichung präsentiert wurde, lässt sich näherungsweise auch in der Quantenmechanik vollziehen ([35], Kap. 11 oder [19], Kap. 10). Der vibratorische Hamiltonoperator kann auf besonders einfache Weise in Normalkoordinaten [22, 17] formuliert werden<sup>10</sup>:

$$\hat{H}_{\text{Vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} -\frac{\hbar}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{(n)2}} + \frac{1}{2} \omega_i^2 q_i^{(n)2} \quad . \quad (2.63)$$

<sup>9</sup>In numerischen Berechnungen sind die Eigenwerte niemals exakt Null. Der Betrag der zugehörigen Wellenzahlen ist jedoch meist kleiner als  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Anwesenheit sehr niederfrequenter Normalmoden kann die numerische Ungenauigkeit problematisch werden. Hier kann es passieren, dass die Rotationsbewegungen nicht gut absepariert werden. Die Rotationsbewegung impliziert große Auslenkungen von Kernen auf einer Kreisbahn. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass der gewählte Ansatz, der von kleinen, linearen(!) Auslenkungen ausgeht, nicht für die Beschreibung von Rotationsbewegungen geeignet ist.

<sup>10</sup>Zur Vereinfachung der Präsentation, wird hier und im Folgenden immer von einem nichtlinearen  $N$ -atomigen Molekül mit  $3N - 6$  vibratorischen Freiheitsgraden ausgegangen. Für lineare Moleküle gelten die Gleichungen entsprechend unter Berücksichtigung von  $3N - 5$  Freiheitsgraden.

Die totale Schwingungs-WF eines polyatomaren Moleküls, im Folgenden mit  $\chi_{\text{Vib}}$  bezeichnet<sup>11</sup>, zerfällt bei Lösung der SGL  $\hat{H}_{\text{Vib}}\chi_{\text{Vib}} = E_{\text{Vib}}\chi_{\text{Vib}}$  in ein Produkt aus  $3N - 6$  eindimensionalen harmonischen Oszillatorfunktionen  $\chi_{n_i}$

$$\chi_{\text{Vib}}(q_1^{(n)}, q_2^{(n)}, \dots, q_{3N-6}^{(n)}) = \chi_{n_1}(q_1^{(n)}) \cdot \chi_{n_2}(q_2^{(n)}) \cdots \chi_{n_{3N-6}}(q_{3N-6}^{(n)}) \quad , \quad (2.64)$$

wobei  $n_i$  die Quantenzahl des 1D-Oszillators angibt. Die totale Schwingungsenergie  $E_{\text{Vib}}$  ergibt sich – wie im klassischen Fall – aus der Summe der Einzelbeiträge  $E(i)$  der entkoppelten Oszillatoren

$$E_{\text{vib}} = E(1) + E(2) + \cdots + E(3N - 6) \quad . \quad (2.65)$$

Es ist mithin ausreichend, die Lösung für einen einzigen eindimensionalen (1D-) Oszillator zu betrachten. Das Problem kann dann leicht auf mehrere Oszillatoren verallgemeinert werden. Der 1D-Oszillator ist ein Standardproblem der Quantenmechanik und wird in praktisch jedem Lehrbuch der Quantenmechanik abgehandelt, so dass eine Präsentation an dieser Stelle zunächst unnötig erscheint. In vielen Darstellungen ist jedoch zu bemängeln, dass nicht genügend Wert auf konsistente Semantik und auf Dimensionsbetrachtungen gelegt wird. Um für die nachfolgenden Abschnitte eine eindeutige Semantik festzulegen, wird im folgenden Abschnitt eine kurze Ableitung zum quantenmechanischen 1D-Oszillator gegeben. Besonderer Augenmerk gilt dabei den Dimensionsbetrachtungen.

### 2.5.2.1 Der harmonische 1D-Oszillator

Sei  $\hat{p}$  der Impuls- und  $\hat{q}$  der Ortsoperator einer in einem quadratischen Potential schwingenden Masse  $m$  (alle Größen in SI-Einheiten). Dann ist der Hamiltonoperator für den harmonischen 1D-Oszillator gegeben durch

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m}(\hat{p}^2 + m^2\omega^2\hat{q}^2) \quad [J] \quad . \quad (2.66)$$

Der Parameter  $\omega$  ist eine charakteristische Größe für das Potential. In den nach (2.44) definierten kartesisch-massegewichteten Koordinaten  $q^{(cm)}$  bzw. in Normalkoordinaten  $q^{(n)}$  lässt sich  $\hat{\mathcal{H}}$  formulieren als

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\hat{p}^{(n)2} + \omega^2\hat{q}^{(n)2}) \quad [J] \quad . \quad (2.67)$$

<sup>11</sup>Wegen der Vielzahl zu unterscheidender Typen von WFn ist eine nichtredundante Verwendung von Symbolen kaum möglich. Mit der in (2.16) definierten Kern-WF  $\chi_{nv}$  steht  $\chi_{\text{Vib}}$  in folgender Beziehung

$$\chi_{nv}(\underline{Q}) = \chi_{\text{Vib}}(\underline{Q}) \chi_{\text{Rot}}(\underline{Q}) \chi_{\text{Trans}}(\underline{Q}) \quad .$$

Es wird i.d.R. eine Substitution vorgenommen, so dass Gl.(2.66) bzw. (2.67) dimensionslos wird. Dazu wird gesetzt

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \hat{H} \hbar \omega \\ \Leftrightarrow \hat{H} &= \hat{\mathcal{H}} \frac{1}{\hbar \omega} \stackrel{(2.66)}{=} \frac{1}{2\hbar\omega m} (\hat{p}^2 + m^2 \omega^2 \hat{q}^2) \stackrel{(2.67)}{=} \frac{1}{2\hbar\omega} (\hat{p}^{(n)2} + \omega^2 \hat{q}^{(n)2}) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\hbar\omega m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega}{\hbar} \hat{q}^2 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\hbar\omega m} \hat{p}^{(n)2} + \frac{\omega}{\hbar} \hat{q}^{(n)2} \right).\end{aligned}\quad (2.68)$$

Nun werden die dimensionslosen Variablen  $\hat{P}$  und  $\hat{Q}$  für Impuls und Ort eingeführt

$$\hat{p} = (\hbar\omega m)^{\frac{1}{2}} \hat{P} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{P} = \hat{p} (\hbar\omega m)^{-\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad \hat{P}^2 = \hat{p}^2 \frac{1}{\hbar\omega m} \quad (2.69)$$

$$\text{bzw. } \hat{p}^{(n)} = (\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \hat{P} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{P} = \hat{p}^{(n)} (\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}} \quad \Rightarrow \quad \hat{P}^2 = \hat{p}^{(n)2} \frac{1}{\hbar\omega} \quad (2.70)$$

$$\text{und } \hat{q} = \left( \frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{Q} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{Q} = \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{q} \quad \Rightarrow \quad \hat{Q}^2 = \frac{m\omega}{\hbar} \hat{q}^2 \quad (2.71)$$

$$\text{bzw. } \hat{q}^{(n)} = \left( \frac{\hbar}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{Q} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{Q} = \left( \frac{\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{q}^{(n)} \quad \Rightarrow \quad \hat{Q}^2 = \frac{\omega}{\hbar} \hat{q}^{(n)2} . \quad (2.72)$$

Daraus folgt

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{P}^2 + \hat{Q}^2) . \quad (2.73)$$

$\hat{H}$ ,  $\hat{P}$  und  $\hat{Q}$  sind dimensionslos. Die SGL für den harmonischen Oszillator wird i.A. in diesen dimensionslosen Variablen gelöst. Der Lösungsweg findet sich in praktisch jedem Lehrbuch der Quantenmechanik, z.B. [36]. Es resultiert

$$\chi_n(Q) = \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n(Q) e^{-\frac{Q^2}{2}} . \quad (2.74)$$

Die WF besteht aus einem Hermitepolynom [37] der Ordnung  $n$ , gewichtet mit einem Exponentialfaktor, der das Quadrat der Auslenkung  $Q$  enthält. Diese Darstellung des harmonischen Oszillators wird auch als  $\{Q\}$ -Darstellung bezeichnet [36].  $n = 0, 1, 2, \dots$  ist die Quantenzahl des harmonischen Oszillators. Rücktransformation in die dimensionsbehaftete Koordinate  $q$  bzw. die Normalkoordinate  $q^{(n)}$  ergibt <sup>12</sup>

$$\chi_n(q) = \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \chi_n(Q) \stackrel{(2.74), (2.71)}{=} \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} q^2} \quad (2.75)$$

bzw.

<sup>12</sup>Um Verwechslungen vorzubeugen sei hier noch einmal ausdrücklich erwähnt, dass der in Klammern hochgestellte Index  $n$  eine Größe in Normalkoordinaten symbolisiert, wohingegen der tiefgestellte Index  $n$  die Quantenzahl eines harmonischen Oszillators angibt.



$$\chi_n(q^{(n)}) = \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \chi_n(Q) \stackrel{(2.74), (2.72)}{=} \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n\left(\left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} q^{(n)}\right) e^{-\frac{1}{2} \frac{\omega}{\hbar} q^{(n)2}} . \quad (2.76)$$

Der Beweis hierfür findet sich in Anhang A.1 bzw. A.2. Der Oszillator kann nur diskrete Energieniveaus einnehmen

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad , \quad n = 0, 1, \dots \quad . \quad (2.77)$$

### 2.5.2.2 Ensemble von N Oszillatoren

Nach (2.64) kann die Schwingungs-WF eines polyatomaren Moleküls als Produkt-WFn von  $3N - 6$  1D-Oszillatorfunktionen (=Normalmoden) der Form (2.74) geschrieben werden, wenn die Beschreibung in der Basis von *dimensionslosen Normalkoordinaten*

$$Q_i = \left(\frac{\omega_i}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} q_i^{(n)} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (2.78)$$

(vgl. (2.72)) erfolgt. Um den totalen Schwingungszustand vollständig zu charakterisieren, ist eine Nomenklatur notwendig, die es gestattet, den Zustand jedes einzelnen 1D-Oszillators eindeutig zu kennzeichnen. Der  $i$ -te 1D-Oszillator bewege sich entlang der dimensionslosen Normalkoordinate  $Q_i$ . Seine charakteristische Kreisfrequenz sei  $\omega_i$ , und seine Quantenzahl sei  $n_i$ . Die zugehörige 1D-WF werde mit  $\psi_{n_i}(Q_i)$  bezeichnet. Dann lässt sich die Total-WF schreiben als

$$\chi_{\text{Vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) = \chi_{n_1}(Q_1) \cdot \chi_{n_2}(Q_2) \cdot \dots \cdot \chi_{n_{3N-6}}(Q_{3N-6}) . \quad (2.79)$$

Eine kompaktere Schreibweise der Total-WF kann erreicht werden, wenn für die Normalmoden eine definierte Reihenfolge festgelegt wird (typischerweise nach Frequenzen sortiert)

$$\chi_{\underline{n}} = \chi_{\text{Vib}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) \quad (2.80)$$

$$= \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{(2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_{n_i}(Q_i) e^{-\frac{Q_i^2}{2}} . \quad (2.81)$$

Hierin ist

$$\underline{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) \quad (2.82)$$

der  $\mathbb{N}^{3N-6}$ -Vektor der sortierten Quantenzahlen. Diese knappe Notation wird in den nachfolgenden Abschnitten durchgängig verwendet, wenn eine polyatomare Schwingungswellenfunktion in harmonischer Näherung betrachtet wird. So lässt sich beispielsweise die WF, bei der alle Moden die Quantenzahl Null besitzen, schreiben als

$\chi_{(0_1, 0_2, \dots, 0_{3N-6})} = \chi_0$ . Ein weiteres Beispiel ist eine WF bei der lediglich die  $K$ -te Normalmode eine Quantenzahl  $n \neq 0$  besitzt. Sie kann geschrieben werden als  $\chi_{(0_1, 0_2, \dots, 0_{K-1}, n_K, 0_{K+1}, \dots, 0_{3N-6})} = \chi_{(\dots, n_K, \dots)}$  (für alle nicht im  $\underline{n}$ -Vektor explizit aufgeführten Quantenzahlen wird der Wert Null angenommen).

Da bei der Berechnung von multidimensionalen Franck-Condon-Faktoren die Gesamtverzerrung des Moleküls berechnet werden muss, ist es notwendig, die Total-WF auch in dimensionsbehafteten Koordinaten zu formulieren<sup>13</sup>. Unter Verwendung von Normalkoordinaten  $q_i^{(n)}$  lässt sich (2.80) schreiben als

$$\chi_{\underline{n}}^{(n)} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left[ \left( \frac{\omega_i}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot (2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} H_{n_i} \left( \left( \frac{\omega_i}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q_i^{(n)} \right) e^{-\frac{1}{2} \frac{\omega_i}{\hbar} q_i^{(n)2}} \right] \quad (2.83)$$

Werden die Vorfaktoren  $\frac{\omega_i}{\hbar}$  in eine  $(3N-6) \times (3N-6)$  Diagonalmatrix  $\underline{\underline{\Gamma}}$  geschrieben

$$\underline{\underline{\Gamma}} = \begin{pmatrix} \frac{\omega_1}{\hbar} & \dots & 0 \\ & \frac{\omega_2}{\hbar} & \vdots \\ \vdots & & \ddots \\ 0 & \dots & & \frac{\omega_{3N-6}}{\hbar} \end{pmatrix}, \quad (2.84)$$

so kann (2.83) formuliert werden als

$$\chi_{\underline{n}}^{(n)} = (\det(\underline{\underline{\Gamma}})/\pi^{3N-6})^{\frac{1}{4}} \prod_{i=1}^{3N-6} (2^{n_i} n_i!)^{-\frac{1}{2}} H_{n_i} \left( \Gamma_{ii}^{\frac{1}{2}} q_i^{(n)} \right) \cdot e^{-\frac{1}{2} \Gamma_{ii} q_i^{(n)2}} \quad (2.85)$$

Mit der Notation

$$\begin{aligned} \underline{n}! &= \prod_{i=1}^{3N-6} n_i! \quad , \quad a^{\underline{n}} = \prod_{i=1}^{3N-6} a^{n_i} \\ \underline{X}^{\underline{n}} &= \prod_{i=1}^{3N-6} (X_i)^{n_i} \quad , \quad H_{\underline{n}}(\underline{X}) = \prod_{i=1}^{3N-6} H_{n_i}(X_i) \end{aligned} \quad (2.86)$$

vereinfacht sich Ausdruck (2.85) in eine Form, die zuerst von Sharp und Rosenstock zur Ableitung von multidimensionalen Franck-Condon-Faktoren verwendet wurde (Gl.(1) in [13])

$$\chi_{\underline{n}}^{(n)} = (\det(\underline{\underline{\Gamma}})/\pi^{3N-6})^{\frac{1}{4}} (2^{\underline{n}} \underline{n}!)^{-\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{q}^{(n)\dagger} \underline{\underline{\Gamma}} \underline{q}^{(n)} \right) H_{\underline{n}} \left( \underline{\underline{\Gamma}}^{\frac{1}{2}} \underline{q}^{(n)} \right). \quad (2.87)$$

<sup>13</sup>Die erwähnte Eindimensionalität der Normalmoden sollte in diesem Zusammenhang nicht missverstanden werden. Sie bezieht sich auf die dimensionslose Normalkoordinate  $Q_i$ , die jedoch einem  $N$ -dimensionalen *kartesischen* Verschiebungsvektor  $\underline{q}_i^{(cn)}$  (Einheit:  $[m]$ ) gleichkommt.

### 2.5.2.3 Der harmonische Oszillator in der $\{N\}$ -Darstellung

Neben der oben präsentierten  $\{Q\}$ -Darstellung des harmonischen Oszillators, hat eine alternative Beschreibung Verbreitung gefunden, die auch als  $\{N\}$ -Darstellung bezeichnet wird. Diese verwendet die Leiteroperatoren <sup>14</sup>

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) \quad , \quad (2.88)$$

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - i\hat{P}) \quad . \quad (2.89)$$

$\hat{b}^\dagger$  wird als Aufsteige- oder Erzeugungsoperator bezeichnet,  $\hat{b}$  als Absteige- oder Vernichtungsoperator. Die Operatoren erfüllen die Gleichungen

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 \quad (2.90)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}) = \hat{b}\hat{b}^\dagger - \frac{1}{2} = \hat{b}^\dagger\hat{b} + \frac{1}{2} \quad (2.91)$$

$$\hat{b}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.92)$$

$$\hat{b} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad , \quad n > 0 \quad (2.93)$$

$$\hat{b} |0\rangle = 0 \quad . \quad (2.94)$$

Dabei ist in (2.91) der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  wie in (2.73) dimensionslos. Die Funktionen  $|n\rangle$  entsprechen den 1D-Oszillator-WFn des Typs (2.74). Durch mehrfache Anwendung des Aufsteigeoperators auf den Schwingungsgrundzustand  $|0\rangle$  lassen sich beliebige WFn generieren

$$|n\rangle = \sqrt{n!} (\hat{b}^\dagger)^n |0\rangle \quad . \quad (2.95)$$

Für ein Ensemble von  $N$  unabhängigen Oszillatoren ist der (dimensionsbehaftete) Hamiltonoperator in der  $\{N\}$ -Darstellung gegeben als [38]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k=1}^N \hbar\omega_k (\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \frac{1}{2}) \quad . \quad (2.96)$$

Besonders in der Theorie der Kristallschwingungen wird häufig der Hamiltonoperator abzüglich der Nullpunktsschwingungsenergie als Energieoperator des Systems definiert [36, 39]. Er lässt sich dann schreiben als

$$\hat{H} = \hat{\mathcal{H}} - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} E_k = \sum_{k=1}^N E_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \quad \text{mit} \quad E_k = \hbar\omega_k \quad . \quad (2.97)$$

<sup>14</sup>Die Ausführungen folgen der Darstellung in [36].

### 2.5.3 Modellierung und Interpretation schwingungsaufgelöster Festkörperspektren

Im Vergleich zu vibronischen Spektren von Molekülen in der Gasphase gestaltet sich die Modellierung und Interpretation vibronischer Spektren von Molekulkristallen weit- aus komplizierter. So können im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen (WW) i.d.R. nicht mehr vernachlässigt werden. Modelle zur Beschreibung optischer Spektren in fester Phase werden in [39,38] präsentiert. Die folgenden Ausführungen lehnen sich denen von Hochstrasser und Prasad [39] an.

Elektronische Anregungen im Kristall (Excitonen) besitzen je nach Beschaffenheit des Festkörpers einen mehr oder weniger lokalen, d.h. auf die Dimension eines Moleküls beschränkten, Charakter. Im idealen Kristall sind Excitonen über den gesamten Festkörper delokalisiert, und eine Beschreibung über Bandstrukturen ist adäquat. Abweichungen von der theoretischen Idealität, wie z.B. starke Kopplung mit Phononen (s.u.), die Existenz von Randflächen oder Gitterstörungen (Fehlstellen, Verunreinigungen usw.), können dagegen zu Excitonen von lokalem Charakter führen, die mehr oder weniger schnell auf benachbarte Moleküle übertragen werden (*exciton hopping*). Hier bietet sich ein statistisches Diffusionsmodell zur Beschreibung an. Im Extremfall, wenn kein Excitonenband geeigneter Energie zur Verfügung steht, ist das Exciton streng auf einem Molekül lokalisiert (*exciton trapping*). Dies tritt z.B. in manchen Mischkristallen auf, in denen die angeregte Spezies als Dopant vorliegt und die angeregten Zustände der Gast- und Wirtsmoleküle energetisch separiert voneinander sind.

Zusätzlich zu den intramolekularen Schwingungen, deren theoretische Beschreibung in den vorangegangenen Abschnitten abgehandelt wurde, existieren im Molekulkristall weitere "intermolekulare" Schwingungen, d.h. periodische Verschiebungen der Moleküle aus ihrer Gleichgewichtslage. Diese werden als *Phononen* bezeichnet. Die Phononenfreiheitsgrade entsprechen den translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden eines Moleküls in der Gasphase. Im Gegensatz zur Behandlung in der Gasphase, wo Translation und Rotation von den internen vibratorischen Freiheitsgraden in guter Näherung absepariert werden können, muss im Festkörper die Phononenbewegung i.A. explizit mit berücksichtigt werden. Die Annahme einer unabhängigen Bewegung von Phononen und intramolekularen Schwingungen ist nach dem einfachen Bild wechselwirkender Zustände nur dann gerechtfertigt, wenn die zugehörigen Energieniveaus der beiden Typen weit voneinander separiert sind. Eine grobe Richtlinie besagt, dass bei Molekülen mit einer niederfrequenten intramolekularen Schwingung, deren Frequenz kleiner ist als der zweifache Betrag der höchsten Phononenfrequenz, die Kopplung der beiden Bewegungsformen nicht mehr vernachlässigbar ist [39]. Ein typisches Beispiel für nicht entkoppelbare Bewegungen ist das Biphenyl, dessen niederfrequente Ringtorsionsmode im Kristall nicht von der Phononenbewegung absepariert werden kann. Auch das im Rahmen dieser Arbeit behandelte *para*-Benzochinon besitzt eine sehr niederfrequente intramolekulare Mode ( $\nu_{26} = 89.5 \text{ cm}^{-1}$  [40]).

Das Argument einer vernachlässigbaren WW aufgrund eines geringen Überlapps zwischen den räumlich sich über den gesamten Kristall erstreckenden pho-

nonischen WFn und den ungefähr auf die Dimension eines Moleküls beschränkten intramolekularen Schwingungsfunktionen erweist sich bei näherer Betrachtungsweise als problematisch, da durch kleine Störungen der idealen Kristallstruktur pseudolokale Phononen erzeugt werden können, deren Ausdehnung in der Größenordnung der intramolekularen Moden liegt.

Weiterhin kann aufgrund der intermolekularen WW von einer Zunahme anharmonischer Effekte ausgegangen werden, die ein Verständnis der schwingungsaufgelösten Spektren im Rahmen der harmonischen Näherung erschwert. Zur Quantifizierung anharmonischer Effekte muss das Kristallpotential für die Kerne an der Stelle 0 mindestens bis zur dritten Ordnung entwickelt werden:

$$V - V_0 = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{m,n} \xi_{\alpha m} \xi_{\beta n} (\nabla_{\alpha m} \nabla_{\beta n} \mathcal{V})_0}_{V_H} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_{l,m,n} \xi_{\alpha l} \xi_{\beta m} \xi_{\gamma n} (\nabla_{\alpha l} \nabla_{\beta m} \nabla_{\gamma n} \mathcal{V})_0}_{V_A} + \dots \quad (2.98)$$

Dabei ist  $\{\xi\}$  der vollständige Satz intra- und intermolekularer Verschiebungen.  $V_H$  und  $V_A$  geben harmonische bzw. anharmonische Beiträge zum Kristallpotential an. Die kubischen Beiträge zur anharmonischen Kopplung lassen sich in drei Kategorien aufteilen:

- Gitteranharmonizitäten ( $\xi_{\alpha l}$ ,  $\xi_{\beta m}$  und  $\xi_{\gamma n}$  in  $V_A$  sind *molekulare* Verschiebungen  $R_{\alpha l}$ ,  $R_{\beta m}$ ,  $R_{\gamma n}$ )
- interne Anharmonizitäten ( $\xi_{\alpha l}$ ,  $\xi_{\beta m}$  und  $\xi_{\gamma n}$  in  $V_A$  sind *molekülinterne* Verschiebungen  $\mu_{\alpha l}$ ,  $\mu_{\beta m}$ ,  $\mu_{\gamma n}$ )
- *mixed mode*-Anharmonizitäten ( $\xi_{\alpha l}$ ,  $\xi_{\beta m}$  und  $\xi_{\gamma n}$  enthalten sowohl molekülinterne Verschiebungen  $\mu$  als auch molekulare Verschiebungen  $R$ ).

Die *mixed mode*-Anharmonizitäten liefern i.A. den wichtigsten Beitrag bei elektronischen und vibratorischen Übergängen, die mit intramolekularen Schwingungen einhergehen. Mit ihrer Hilfe lassen sich Effekte, wie thermische Expansion, Linienverbreiterung oder Frequenzverschiebung der vibronischen Niveaus des freien Moleküls erklären. Können diese Phänomene noch rationalisiert werden als eine Störung, die dem Spektrum des freien Moleküls widerfährt, so bedeutet das Auftreten von Interferenzen den endgültigen Zusammenbruch eines Modells von separierbaren inter- und intramolekularen Bewegungen.

Neben der Kopplung inter- und intramolekularer Kernbewegungen kann auch die vibronische Kopplung, d.h. die Kopplung elektronischer Zustände (Excitonen) mit der intermolekularen Kernbewegung, die in der Born-Oppenheimer-Näherung standardmäßig vernachlässigt wird, eine wichtige Rolle spielen. Dies wird insbesondere dann der Fall sein, wenn das zu untersuchende Molekül bereits intramolekular vibronisch gekoppelte Zustände besitzt, was i.d.R. dann auftritt, wenn zwei (nahezu) entartete elektronische Zustände (Excitonenbänder) gleicher Symmetrie vorliegen oder der

Symmetrieunterschied der elektronischen Zustände durch Verzerrung der Kernanordnung aufgehoben wird (Jahn-Teller oder Pseudo-Jahn-Teller Effekt). Auch dieser Problematik unterliegt PBQ, dessen nahezu entartete  $(1,3)n\pi^*$  Zustände über interne wie externe  $b_{1u}$ -Moden wechselwirken können. Die phononische Zustandsdichte ist i.d.R. so hoch, dass für eine effektive Kopplung der elektronischen Niveaus stets eine große Zahl von Phononen zur Verfügung steht. Eine Manifestation der o.g. Phänomene findet sich in der Tatsache, dass vibronische Niveaus von elektronisch höher angeregten Zuständen im Kristall i.d.R. auch bei tiefen Temperaturen stark verbreitert sind oder der elektronische Übergang überhaupt keine Schwingungsfeinstruktur mehr aufweist. Phononen und Excitonen lassen sich im Kristall durch Eigenvektoren der Form

$$\phi_{k,\alpha}(n) = \mathcal{N}^{-1/2} \eta_{\alpha}(k) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}] \quad (2.99)$$

darstellen. Darin ist  $|\phi_{k,\alpha}(n)|^2 = \mathcal{N}^{-1}$  die Wahrscheinlichkeit, dass die elementare Anregung am  $n$ -ten Gitterplatz gefunden wird.  $\mathbf{k}$  ist der Vektor der 1. Brillouinzone und  $\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}]$  die Phase der Anregung.  $\alpha$  ist die Polarisationsrichtung. Das Phononenspektrum kann aus der  $6N$ -dimensionalen Eigenwertgleichung

$$[\underline{L} - \omega^2 \underline{I}] \phi = 0 \quad (2.100)$$

gewonnen werden. Dabei ist  $N$  die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle (EZ),  $\underline{I}$  eine  $6N \times 6N$ -Einheitsmatrix und  $\underline{L}$  die Kraftkonstantenmatrix. Die Phononen lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Energiedispersion klassifizieren in zwei unterschiedliche Arten:

- akustische Phononen; diese lassen sich darstellen mit einer Gleichung der Form

$$\omega_{k,\alpha} = \omega_{0,\alpha} |\sin(ka/2)| \quad , \quad (2.101)$$

worin  $a$  die Gitterkonstante darstellt

- optische Phononen; diese folgen der Gleichung

$$\omega_k = \omega_0 [1 + \frac{1}{2} \xi \cos(ka)] \quad . \quad (2.102)$$

Dabei ist  $\xi$  die Bandbreite eines optischen Zweiges. Da  $\omega_k$  nicht für  $\mathbf{k} = 0$  verschwindet, können diese Phononen optisch angeregt werden.

Für ein Kristallsystem aus nichtlinearen Molekülen mit Symmetriezentrum und  $N$  Molekülen pro EZ gibt es bei  $\mathbf{k} = 0$  genau  $3N$  Raman aktive Phononenzustände,  $3N - 3$  IR aktive Phononenzustände und 3 inaktive akustische Phononenzweige. Diese Phononenzustände können als Fundamentalfrequenzen des Kristalls aufgefasst werden. Die bei der Untersuchung von vielen realen Kristallen auftretenden, breiten Phononenseitenbanden sprechen jedoch für eine vielfach höhere Dichte von Phononenzuständen,

die nicht durch Fundamentalfrequenzen erklärt werden kann. Dies wird durch die Vorstellung lokalisierter und pseudolokalisierter Phononenmoden erklärbar.

Die Energiedispersion für Excitonen in einem Kristall mit mehreren austauschäquivalenten Molekülen pro EZ kann unter Beschränkung auf Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen formuliert werden als

$$\epsilon_k = 2M_\alpha \cos(k_\alpha a_\alpha) \pm 4M_{\alpha\beta} \cos(k_\alpha a_\alpha) \cos(k_\beta a_\beta) \quad . \quad (2.103)$$

Hierin ist  $M_\alpha$  die Anregungstransfermatrix zwischen den nächsten Nachbarn entlang einer Richtung  $\alpha$  und  $M_{\alpha\beta}$  die Austauschwechselwirkung zwischen den austauschäquivalenten Molekülen. Für jeden  $k$ -Vektor gibt es so viele Excitonenzustände, wie austauschäquivalente Moleküle vorhanden sind. Dies sind die sog. *factor-group states*. Die Beschreibung der Dispersion wird erheblich komplexer, wenn außer der WW mit den nächsten Nachbarn noch weitere WWn betrachtet werden müssen. Dies ist i.d.R. für starke molekulare Übergänge erforderlich.

Der Hamiltonoperator für ein ideales kristallines System mit Exciton- oder Phonon-Anregungen kann formuliert werden als

$$\hat{H} = E_0 + \sum_k E_k \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k + \hat{H}_{ex} \quad . \quad (2.104)$$

Dabei entsprechen die ersten beiden Terme einer Ansammlung von  $k$  unabhängigen Oszillatoren (vgl. (2.95)).  $\hat{H}_{ex}$  vermittelt die Kopplung zwischen den Oszillatoren und kann im realen Gitterraum für Excitonen geschrieben werden als

$$\hat{H}_{ex} = \sum_n (\Delta\epsilon + D_n) \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_n + \sum_{n,m}' M_{nm} \hat{b}_m^\dagger \hat{b}_n \quad . \quad (2.105)$$

Dabei geben die Indices  $n, m$  Moleküle im Gitter an,  $D_n$  ist die Dispersions-WW und  $M_{nm}$  die Resonanzkraft-WW. Für Phononen resultiert ein formal ähnlicher Ausdruck. Im Realfall sind  $D_n$  und  $M_{nm}$  vom intermolekularen Abstand  $R$  abhängig. Diese Abstandsabhängigkeit beschreibt im Prinzip die Exciton Phonon-Kopplung.  $\hat{H}_{ex}$  kann für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie in einer adiabatischen Näherung nach  $R$  entwickelt werden:

$$\hat{H}_{ex}(R) = \hat{H}_{ex}(R_0) + \hat{H}_M(R) + \hat{H}_D(R) \quad . \quad (2.106)$$

$\hat{H}_{ex}(R_0)$  ist der Excitonen-Hamiltonoperator (2.105) im starren Gitter und

$$\hat{H}_M(R) = \sum_{n,m}' \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_m [\hat{P}_{nm}(R) M_{nm}(R)]_{R=R_0} \quad (2.107)$$

$$\hat{H}_D(R) = \sum_{n,m}' \hat{b}_n^\dagger \hat{b}_m [\hat{P}_{nm}(R) D_{nm}(R)]_{R=R_0} \quad , \quad (2.108)$$

$$\text{wobei } \hat{P}_{nm}(R) = \sum_{j=1}^6 \left\{ R_n^j \frac{\partial}{\partial R_n^j} + R_m^j \frac{\partial}{\partial R_m^j} \right\} = R_{\alpha n} \nabla_{\alpha n} + R_{\alpha m} \nabla_{\alpha m} \quad . \quad (2.109)$$



Hierin ist  $\hat{P}_{nm}(R)$  ein Verschiebungsoperator, der die relative Lage der Moleküle  $n$  und  $m$  zueinander angibt.  $\hat{H}_M(R)$  entspricht einer inelastischen oder elastischen Streuung, bei der aus einem Exciton unter Erhalt des Totalwellenvektors ein Exciton mit anderem Wellenvektor und ein Phonon generiert wird ( $\Rightarrow$  *exciton damping*, Linienverbreiterung).  $\hat{H}_D(R)$  entspricht einer Energieverschiebung die das Exciton aufgrund der Änderung der intermolekularen Koordinaten erfährt. Im Bild eines lokalisierten Excitons lässt sich  $\hat{H}_D(R)$  verstehen als Anstieg der potentiellen Energie (Rückstoßenergie) bei Veränderung der intermolekularen Anordnung aus der Gleichgewichtslage. Über den  $\hat{H}_D(R)$ -Term wird in einem (indirekten) Relaxationsprozess die Energie nach einer elektronischen Anregung in Gittermoden dissipiert, d.h. aus einem Exciton entstehen unter Energieerhalt ein Exciton geringerer Energie und ein Phonon. Dies ist eine lokale Gitterrelaxation, die hauptsächlich in der Region um das angeregte Molekül wirksam ist. Die Größe der Exciton-Phonon-WW spiegelt sich in der Größe der Frank-Condon-Faktoren für die Phononenseitenbanden wieder. Im Rahmen von (2.106) können zwei verschiedene Grenzfälle betrachtet werden:

- $\hat{H}_D(R) \gg \hat{H}_M(R)$  (*dispersion force coupling limit*). In diesem Fall erwartet man ausgeprägte Phononenseitenbanden, die eine höhere Intensität als die reinen Excitonübergänge besitzen können. Diesen Grenzfall trifft man häufig bei Triplet-Zuständen an, da die hier ungefähr exponentiell abfallende Austausch-WW  $M_{nm}$  aus (2.107) oft sehr viel kleiner ist als  $D_{nm}$  (2.108)
- $\hat{H}_M(R) \gg \hat{H}_D(R)$  (*resonance force coupling limit*). In diesem Fall sind die stationären Zustände als (perfekt) delokalisierte Excitonen anzusehen. Dies impliziert i.d.R., dass die geometrischen Verzerrungen eines angeregten Moleküls klein sind.

Auch die Spin-Bahn-Kopplung nimmt im Festkörper üblicherweise zu. Die intramolekulare Spin-Bahn-WW wird dabei indirekt durch die Phononenbewegung moduliert (Bahn-Gitter-WW). Dies bewirkt eine Lockerung der Spin-Auswahlregeln. Insbesondere die dicht zusammenliegenden Spinsubstates von Triplet-Zuständen werden durch Spin-Gitter-Relaxation (*spin lattice relaxation* (SLR)) effektiv gemischt. Die Übergangsrate der SLR ist gegeben durch einen *golden rule*-ähnlichen Ausdruck:

$$W_{if} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \sum_{\underline{k}, \underline{q}} |V_{if}(\underline{k}, \underline{q})|^2 \delta(E_i - E_f) \quad , \quad (2.110)$$

wobei der Kopplungsterm  $V_{if}$  gegeben ist als

$$V_{if}(\underline{k}, \underline{q}) = \sum_t' \left[ \frac{\langle i | \hat{H}_{SO} | t \rangle \langle t | \hat{H}_{OL} | f \rangle}{E_t - E_i} + \frac{\langle i | \hat{H}_{OL} | t \rangle \langle t | \hat{H}_{SO} | f \rangle}{E_t - E_f} \right] \quad . \quad (2.111)$$

Dabei ist  $\hat{H}_{SO}$  der Spin-Bahn-Hamiltonoperator und  $\hat{H}_{OL}$  der Bahn-Gitter-Hamiltonoperator, der sich aus Operatoren der Art  $\hat{H}_D(R)$  und  $\hat{H}_M(R)$  zusammensetzt.



## 2.6 Vibronische Kopplung

Wie in Kap. 2.3 erwähnt wurde, ist die in BO-Näherung vollzogene Separation von Kern- und Elektronenfreiheitsgraden nur dann sinnvoll, wenn die elektronischen Energieniveaus weit voneinander separiert sind. In der Nähe von vermiedenen Kreuzungen oder konischen Durchschneidungen können die nichtadiabatischen Kopplungselemente  $\hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q})$  aus (2.13) sehr groß oder gar singular werden [41], so dass ihre Vernachlässigung nicht mehr gerechtfertigt ist. Die nichtadiabatische Kopplung induziert i.A. Übergänge zwischen den adiabatischen elektronischen Zuständen und bewirkt damit die Aufweichung von Auswahlregeln, die auf der adiabatischen Näherung fußen. In vibronischen Spektren äußert sich der Zusammenbruch der BO-Näherung durch eine erhöhte Komplexität, wie dem Auftreten zusätzlicher Linien und der Aufspaltung oder Verbreiterung von Linien. Auch der strahlungslose Übergang elektronisch angeregter Zustände und der Jahn-Teller-Effekt sind Effekte der nichtadiabatischen Kopplung. In ihrer Gesamtheit werden Effekte, die auf der Nichtseparierbarkeit von Elektronen- und Kernbewegung beruhen, unter dem Begriff *vibronische Kopplung* zusammengefasst.

Im Gegensatz zur BO-Näherung, bei der die Dynamik der Kerne im Potential eines einzigen elektronischen Zustands stattfindet, müssen für eine adäquate Beschreibung der Kernbewegung in der Nähe von konischen Durchschneidungen alle koppelnden adiabatischen Potentialflächen (PES) und die jeweiligen  $\hat{\Lambda}_{nm}(\underline{Q})$  berücksichtigt werden. Daraus folgt auch, dass von der harmonischen Näherung für die Kernbewegung Abstand genommen werden muss. Dies bedeutet einen erheblichen Mehraufwand bei der Lösung der Schrödingergleichung. Der stark variierende, in manchen Fällen sogar nicht differenzierbare Verlauf der adiabatischen WFn und  $\hat{\Lambda}_{nm}$  in Abhängigkeit von der Kernanordnung  $\underline{Q}$  sorgt darüber hinaus für numerische Schwierigkeiten. Es müssen daher sinnvolle Approximationen zur näherungsweisen Lösung des Problems gefunden werden.

Ein praktikabler Ansatz wurde mit dem *vibronic coupling hamiltonian*-Modell von Köppel, Domcke und Cederbaum [17] präsentiert. Hierbei wird Verwendung von der Tatsache gemacht, dass beim Auftreten eines nichtadiabatischen Phänomens in vielen Fällen lediglich zwei (oder einige wenige) energetisch eng benachbarte elektronische Zustände involviert sind, und die Kopplung sich auf einen limitierten Bereich im Raum der Kernkoordinaten beschränkt. Auf die BO-Näherung und die harmonische Näherung muss daher nicht vollständig verzichtet werden. Lediglich in der Kreuzungsregion der Zustände ist in einem Unterraum der Kernbewegung die explizite Berücksichtigung der nichtadiabatischen Kopplung erforderlich. Das Problem der starken Variation der WF bzw.  $\hat{\Lambda}_{nm}$  wird umgangen, indem von der adiabatischen Darstellung der elektronischen WF in eine sog. *diabatische Basis* gewechselt wird. Diabatische WFn werden durch eine unitäre Transformation aus den adiabatischen WFn in der Weise konstruiert, dass sie einen glatten Verlauf im Gebiet um die konische Durchschneidung aufweisen und dass  $\hat{\Lambda}_{nm}$  durch die Transformation minimiert wird<sup>15</sup>. Zur weiteren Ver-

<sup>15</sup>In der Praxis besitzt die diabatische WF zumeist die Gestalt einer *grob adiabatischen* WF

einfachung wird eine Taylor-Entwicklung der diabatischen Potentiale in der Nähe des Durchschneidungspunktes vorgenommen, die in niedriger Ordnung abgebrochen wird. Häufig wird ein harmonischer Verlauf der diabatischen Potentiale postuliert.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf den einfachsten Fall, bei dem vibronische Kopplung ausschließlich zwischen zwei energetisch (fast) entarteten elektronischen Zuständen stattfindet. Die Anordnung der Kerne wird über dimensionslose Normalkoordinaten  $Q_i$  (vgl. 2.78) beschrieben. (Bei der Beschreibung elektronischer Anregungsspektren sind dies typischerweise die Normalkoordinaten des molekularen GZ, für den die adiabatische und die harmonische Näherung gut ist.) Der Hamiltonoperator für die Kernbewegung im Unterraum der zwei elektronischen Zustände lautet in adiabatischer Darstellung

$$\hat{H}^{\text{ad}} = \hat{T}_K \mathbf{1} + \begin{bmatrix} E_{e,1}(\underline{Q}) - \hat{\Lambda}_{11} & -\hat{\Lambda}_{12} \\ -\hat{\Lambda}_{21} & E_{e,2}(\underline{Q}) - \hat{\Lambda}_{22} \end{bmatrix} \quad (2.112)$$

Dies entspricht dem Ausdruck in geschweiften Klammern in (2.12) für ein Zweiniveausystem. Seien  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  die zugehörigen adiabatischen WFn so kann der Wechsel in die diabatische Basis  $\{\Phi_1^d, \Phi_2^d\}$  mit der orthogonalen Transformation

$$\begin{bmatrix} \Phi_1^d(\underline{q}, \underline{Q}) \\ \Phi_2^d(\underline{q}, \underline{Q}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(a(\underline{Q})) & -\sin(a(\underline{Q})) \\ \sin(a(\underline{Q})) & \cos(a(\underline{Q})) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1(\underline{q}, \underline{Q}) \\ \Phi_2(\underline{q}, \underline{Q}) \end{bmatrix} \quad (2.113)$$

erreicht werden. Der freie Parameter  $a(\underline{Q})$  (*Mischungswinkel*) wird dabei so gewählt, dass das Nebendiagonalelement  $\hat{\Lambda}_{12}^d$  in der diabatischen Basis verschwindet. Da eine diabatische WF eine Mischung von adiabatischen Elektronen-WFn darstellt, geht im selben Zuge die Diagonalgestalt des Potentials  $\underline{E}_e$  aus (2.12) verloren. Wird das Potential in diabatischer Basis mit  $V_{nm}(\underline{Q})$  bezeichnet, so nimmt der Hamiltonoperator folgende Form an

$$\hat{H}^d = \hat{T}_K \mathbf{1} + \begin{bmatrix} V_{11}(\underline{Q}) & V_{12}(\underline{Q}) \\ V_{21}(\underline{Q}) & V_{22}(\underline{Q}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11}^d(\underline{Q}) & H_{12}^d(\underline{Q}) \\ H_{21}^d(\underline{Q}) & H_{22}^d(\underline{Q}) \end{bmatrix} \quad (2.114)$$

Die einfachste Möglichkeit der Berücksichtigung der  $Q$ -Abhängigkeit der Elemente  $V_{nm}$  besteht in einer Taylorentwicklung an einem Punkt  $\underline{Q}_0$  (zumeist Gleichgewichtsgeometrie des GZ) mit Abbruch in niedriger Ordnung. Die Diagonalelemente des diabatischen Potentials können dann in der folgenden Form geschrieben werden

$$V_{nn} = V_0(\underline{Q}) + E_{e,n} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial V_{nn}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_0} Q_i Q_j + \dots \quad (2.115)$$

Dabei ist  $V_0(\underline{Q}) = E_{e,0} + \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \hbar \omega_{0,i} Q_i$  das harmonische Potential des elektronischen GZ ( $E_{e,0}$ : elektronische GZ-Energie an  $\underline{Q}_0$ ;  $\omega_{0,i}$ : Kreisfrequenz der  $i$ -ten GZ-Mode) und  $E_{e,n}$  die Anregungsenergie in den  $n$ -ten angeregten Zustand  $\underline{Q}_0$ . Für die

(vgl. (2.17)) [42].

Nebendiagonalelemente ergibt sich

$$V_{nm} = V_{nm}(0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial V_{nm}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} Q_i + \dots \quad (2.116)$$

Mit Einführung der Größen

$$\kappa_i^{(n)} = \left( \frac{\partial V_{nm}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \equiv \text{intra-state Kopplungskonstante erster Ordnung} \quad (2.117)$$

$$\lambda_i^{(nm)} = \left( \frac{\partial V_{nm}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \equiv \text{inter-state Kopplungskonstante erster Ordnung} \quad (2.118)$$

und Beschränkung der Entwicklung auf erste Ordnung<sup>16</sup> kann (2.114) in Matrixform geschrieben werden als

$$\underline{\underline{H}}^d = (T_K + V_0) \underline{\underline{1}} + \begin{bmatrix} E_{e,1} + \sum_i \kappa_i^{(1)} Q_i & \sum_i \lambda_i^{(12)} Q_i \\ \sum_i \lambda_i^{(12)} Q_i & E_{e,2} + \sum_i \kappa_i^{(2)} Q_i \end{bmatrix} . \quad (2.119)$$

Wird ein harmonischer Verlauf des adiabatischen Potentials postuliert, so ist  $T_K$  in den Koordinaten  $Q$  diagonal. Über Symmetriebetrachtungen lassen sich die Summenausdrücke in (2.119) weiter vereinfachen. Eine *intra-state* Kopplungskonstante  $\kappa_i^n$  kann nur für totalsymmetrische Moden von Null verschieden sein. Damit die *inter-state* Kopplungskonstante  $\lambda_i^{nm}$  nicht verschwindet, muss gelten

$$\Gamma(\Phi_n^d) \times \Gamma(Q_i) \times \Gamma(\Phi_m^d) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad (2.120)$$

In Fällen, wo lediglich je eine starke *intra-state*- und *inter-state*-Kopplung auftritt, reduziert sich der Hamiltonoperator (2.119) zu

$$\underline{\underline{H}}^d = (T_k + V_0) \underline{\underline{1}} + \begin{bmatrix} E_{e,1} + \kappa_i^{(1)} Q_i & \lambda_j^{(12)} Q_j \\ \lambda_j^{(12)} Q_j & E_{e,2} + \kappa_i^{(2)} Q_i \end{bmatrix} . \quad (2.121)$$

Moden  $Q_i$  mit signifikant von Null abweichendem Zahlenwert  $\kappa_i^n$  werden als *Tuningmoden* bezeichnet. Entlang dieser Moden tritt eine deutliche Gradientendifferenz zwischen dem Potential des GZ und dem des angeregten Zustands auf. Somit wird der Energieabstand zwischen den Zuständen moduliert. Moden mit signifikant von Null abweichendem Zahlenwert  $\lambda_j^{nm}$  werden als *Kopplungsmoden* bezeichnet. Entlang dieser Moden findet im adiabatischen Bild eine Zustandswechselwirkung (Abstoßung) der elektronischen Zustände statt. Für eine starke Kopplung ist  $\lambda_j^{nm}/(\hbar\omega_{0,j}) \gtrsim 1$ . Bei hinreichend kleinem Energieabstand zweier Zustände und starker Kopplung bildet sich

<sup>16</sup>Um Duschinski-Effekte zu erfassen muss auch die *intra-state* Kopplungskonstante zweiter Ordnung,  $\gamma_{ij}^{(n)} = \left( \frac{\partial^2 V_{nm}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{Q_0}$  berücksichtigt werden [43].

im adiabatischen Bild notwendigerweise ein Doppelminimumpotential (DMP) im unteren Zustand aus. Bei gegebenem Energieabstand  $\Delta E = E_m - E_n$  lautet die kritische Kopplungsstärke für die Ausbildung eines DMP [41]

$$(\lambda_i^{(mn)})^2 > |\Delta E| \hbar \omega / 2 \quad . \quad (2.122)$$

In typischen quantenchemischen Rechnungen werden adiabatische Potentiale erhalten, keine diabatischen. Aus den adiabatischen Potentialen können im Zweiniveausystem die Kopplungsparameter  $\kappa_i^n$  und  $\lambda_i^{nm}$  der diabatischen Potentiale wie folgt erhalten werden: Für die totalsymmetrischen Moden wird ein harmonisches Potential angenommen, dessen Minimum lediglich um den Betrag  $Q_i^{min}$  relativ zur Gleichgewichtsgeometrie des GZ verschoben ist

$$V_{nn}(Q_i) = \frac{1}{2} \hbar \omega_i (Q_i + Q_i^{min})^2 + E_n \quad . \quad (2.123)$$

Für nicht totalsymmetrische Moden ist  $Q_i^{min} = 0$ . Nach (2.117) folgt aus (2.123)

$$\kappa_i^n = \left( \frac{\partial V_{nn}}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} = \hbar \omega_i Q_i^{min} \quad . \quad (2.124)$$

$Q_i^{min}$  wird dem adiabatischen Kurvenverlauf entnommen. Die diabatische Hamiltonmatrix (2.119) kann einfach analytisch diagonalisiert werden. Die zugehörigen Eigenwerte lauten

$$V_{1,2} = \frac{E_1 + E_2 + \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 + \omega_2) Q^2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E_1 - E_2 + \frac{1}{2} \hbar (\omega_1 - \omega_2) Q^2]^2 + 4 \lambda^2 Q^2} \quad (2.125)$$

Die Diagonaldarstellung entspricht aber gerade der adiabatischen Basis.  $\lambda$  kann daher als optimierter Fitparameter aus der Anpassung von (2.125) an den adiabatischen Kurvenverlauf aus der quantenchemischen Rechnung bestimmt werden. Die Frequenzen  $\omega_{1,2}$  sind fiktive Frequenzen der Mode im oberen bzw. unteren Zustand, die das System haben würde, wenn die Zustandswechselwirkung abwesend wäre. Sie müssen ebenfalls mit gefittet werden. Bei diesem nichtlinearen Fit treten häufig Probleme auf, da  $\omega_{1,2}$  und  $\lambda$  korrelierte Größen sind. Der Fit gelingt zumeist besser, wenn als Fitfunktion die Differenz bzw. die Summe der Potentialkurven vereinbart wird

$$V_{\Delta} = V_1 - V_2 = \sqrt{[E_1 - E_2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_- Q^2]^2 + 4 \lambda^2 Q^2} \quad (2.126)$$

$$V_{\Sigma} = V_1 + V_2 = E_1 + E_2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_+ Q^2 \quad (2.127)$$

und die Größen  $\omega_+$ ,  $\omega_-$  und  $\lambda$  gefittet werden. Zwischen  $\omega_+$  und  $\omega_-$  auf der einen und  $\omega_1$  und  $\omega_2$  auf der anderen Seite gelten die Beziehungen

$$\omega_1 = \frac{\omega_+ + \omega_-}{2} \quad (2.128)$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_+ - \omega_-}{2} \quad . \quad (2.129)$$

Auf den so erhaltenen diabatischen Potentialflächen kann zur Untersuchung der Populationsdynamik eine Wellenpaket-Propagation [16] durchgeführt werden. Dies wird meist über eine räumliche Diskretisierung der Wellenfunktion realisiert (*Gittermethoden*) [44]. Die Berechnung vibronischer Spektren ist in diesem Formalismus mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion [45] und der Kreuzkorrelationsfunktion [46,47] möglich und erfordert keine Berechnung von Franck-Condon-Faktoren. Aufgrund des hohen Aufwandes bleibt die Wellenpaketdynamik i.A. kleinen Systemen vorbehalten.

## 2.7 Licht–Materie–Wechselwirkung

Zur theoretischen Beschreibung von Phänomenen in der Spektroskopie muss i.A. die Dynamik eines Systems aus elektromagnetischem Feld und Materie auf mikroskopischer (molekularer) Längenskala betrachtet werden. Hierfür wird, wie im Fall des feldfreien Systems in (2.1), die zeitabhängige Schrödingergleichung verwendet

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\dot{\Psi} \quad . \quad (2.130)$$

Die Wellenfunktion besitzt in ihrer allgemeinsten Form die Gestalt

$$\Psi = \Psi(\underline{Q}, \underline{q}, E_k, n_\lambda, t) \quad , \quad (2.131)$$

in der gegenüber (2.1) zwei neue Größen auftauchen, nämlich die Anzahl freier Elektronen  $E_k$  mit Wellenvektor  $\underline{k}$  und die Anzahl  $n_\lambda$  von Photonen mit Wellenlänge  $\lambda$ .

In der *Quantenelektrodynamik* (QED) wird für den Hamiltonoperator der allgemeinste (und akkurateste) Ansatz gewählt, bei dem sowohl die Materieteilchen als auch die freien Elektronen und das elektromagnetische Feld (“Strahlungsfeld”) als expliziter Bestandteil des dynamischen Systems angesehen werden

$$\hat{H}_{\text{QED}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{k}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (2.132)$$

mit  $\hat{H}_{\text{mol}} \equiv$  molekularer Hamiltonoperator  
 $\hat{H}_{\text{rad}} \equiv$  Hamiltonoperator des Strahlungsfelds  
 $\hat{H}_{\text{k}} \equiv$  Hamiltonoperator der freien Elektronen  
 $\hat{H}_{\text{int}} \equiv$  Wechselwirkung zwischen Licht, Molekül und freien Elektronen.

Alle Teilsysteme werden *quantisiert* behandelt und können sich *gegenseitig* über  $\hat{H}_{\text{int}}$  beeinflussen. Eine vollständig variationale Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für das gekoppelte System (2.132) ist (auf einem adäquaten Niveau) aufgrund des hohen Aufwands zumeist nicht möglich, so dass vereinfachende Annahmen gemacht werden müssen. Bei Beschränkung auf einfache Absorptions-, Emissions- oder Streuprozesse, wie sie typischerweise in der optischen Spektroskopie auftreten, kann auf die Berücksichtigung elektronischer Kontinuumszustände verzichtet werden, so dass WF und Hamiltonoperator vereinfacht werden können zu

$$\Psi = \Psi(\underline{Q}, \underline{q}, n_\lambda, t) \quad \text{und} \quad (2.133)$$

$$\hat{H}_{\text{QED}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad . \quad (2.134)$$

Darüber hinaus kann das System in vielen Fällen störungstheoretisch behandelt werden, indem in nullter Ordnung von einem Molekül im feldfreien Raum und einem Strahlungsfeld im Vakuum ausgegangen wird

$$\hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}} \rightarrow \hat{H}_0 \quad , \quad \hat{H}_{\text{int}} \rightarrow \hat{H}' \quad (2.135)$$

$$\hat{H}_{\text{QED}} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad . \quad (2.136)$$

Eine eingehendere Diskussion dieses Ansatzes erfolgt in Abschnitt 2.7.3.

Eine weitergehende Vereinfachung findet im *semiklassischen Ansatz* statt. Zwar wird an der quantenmechanischen Behandlung der Teilchen festgehalten; das elektromagnetische Feld wird dagegen klassisch beschrieben und als festes, externes Agens aufgefasst, das lediglich hinsichtlich seiner Wirkung auf  $\hat{H}_{\text{mol}}$  von Interesse ist

$$\hat{H}_{\text{SK}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad . \quad (2.137)$$

Aufgrund seiner größeren Einfachheit wird der semiklassische Ansatz dem QED-Ansatz wenn möglich vorgezogen. Im Rahmen des semiklassischen Ansatzes können jedoch einige Phänomene der Licht-Materie-Wechselwirkung nicht erklärt werden. Generell ist der semiklassische Ansatz nicht geeignet im Grenzfall sehr schwacher oder extrem starker elektromagnetischer Felder. Im ersten Fall beeinflussen Fluktuationen des quantisierten (Vakuum-)Feldes die Dynamik des System maßgeblich (*spontane Emission*). Im zweiten Fall können Prozesse höherer Ordnung auftreten (Einfluss der Strahlungsresponse), deren Beschreibung im semiklassischen Ansatz zunehmend schwierig wird<sup>17</sup>.

In den folgenden Abschnitten werden explizite Ausdrücke von  $\hat{H}_{\text{rad}}$  und  $\hat{H}_{\text{int}}$  abgeleitet. Die Ausführungen folgen dabei im Wesentlichen der Darstellung von Craig und Thirunamachandran [48]. Die explizite Form von  $\hat{H}_{\text{mol}}$  wurde bereits in Abschnitt 2.2 erörtert. Der Übergang von der klassischen in eine quantenelektrodynamische Systembeschreibung erfolgt – in Analogie zum Übergang von der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik – über den *kanonischen Formalismus*<sup>18</sup>, d.h.

1. Aufstellen der Lagrangefunktion  $L$  in geeigneten, verallgemeinerten Koordinaten  $q_i$ , so dass die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen mit den "herkömmlichen" Bewegungsgleichungen übereinstimmen
2. Aufstellen der konjugierten Impulse  $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$  zu den Koordinaten  $q_i$
3. Aufstellen der Hamiltonfunktion  $H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$  in Termen der kanonisch konjugierten Variablen
4. Konvertierung der klassischen Hamiltonfunktion  $H$  in einen quantenmechanischen Hamiltonoperator  $\hat{H}$  durch Ersetzung der kanonischen Variablen durch ihre entsprechenden Operatoren (*Korrespondenzprinzip*).

<sup>17</sup>In den sog. *neoklassischen* Ansätzen wird versucht, solche Einflüsse durch Modifikation des semiklassischen Ansatzes zu behandeln.

<sup>18</sup>Bei einfachen, konservativen Systemen kann die Formulierung der Lagrangefunktion entfallen.  $\hat{H}$  kann hier direkt erhalten werden, indem die klassische Gesamtenergie in Termen von kanonischen Variablen formuliert wird und diese Variablen dann gemäß des Korrespondenzprinzips in Operatoren konvertiert werden. Im System Teilchen+Strahlungsfeld ist dies jedoch nicht möglich, da die Lorentzkraft (s.u.) nicht konservativ ist.

Im folgenden Abschnitt 2.7.1 wird der kanonische Formalismus zunächst für das “freie Feld” (d.h. das Strahlungsfeld bei Abwesenheit geladener Partikel im Raum) vollzogen. Dabei werden die einzelnen Schritte des Formalismus sowie die Einführung einiger grundlegender Begriffe in separaten Unterabschnitten 2.7.1.1-2.7.1.6 präsentiert. In Abschnitt 2.7.2 erfolgt die Verallgemeinerung auf ein System aus Strahlungsfeld und Partikeln. Zunächst müssen also die klassischen Bewegungsgleichungen für das Strahlungsfeld und die Lagrangefunktion betrachtet werden.

## 2.7.1 Strahlungsfeld im freien Raum

### 2.7.1.1 Die Maxwellgleichungen

Die *Maxwellgleichungen* stellen die klassischen Bewegungsgleichungen für das elektrische und magnetische Feld dar, d.h. sie beschreiben das zeitliche Verhalten der Felder unter Anwesenheit “äußerer Einflüsse” (=geladener Partikel). Während bei den *makroskopischen* Maxwellgleichungen von einer kontinuierlichen Ladungsdichte und der Stationarität der Materie ausgegangen wird, werden bei den *mikroskopischen* Maxwellgleichungen (auch als *Maxwell-Lorentz-Gleichungen* bezeichnet) Punktladungen  $e_\alpha$  und deren veränderliche Anordnungen  $\underline{q}_\alpha$  im Raum betrachtet. Mit der Ladungsdichte  $\rho$  und der Stromdichte  $\underline{j}$

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \delta(\underline{r} - \underline{q}_{\alpha}) \quad , \quad \underline{r}, \underline{q}_{\alpha} \in \mathbb{R}^3 \quad , \quad (2.138)$$

$$\underline{j}(\underline{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \dot{\underline{q}}_{\alpha} \delta(\underline{r} - \underline{q}_{\alpha}) \quad (2.139)$$

können die Maxwell-Lorentz-Gleichungen geschrieben werden als

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{E} = \text{div } \underline{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.140a)$$

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{B} = \text{div } \underline{B} = 0 \quad (2.140b)$$

$$\underline{\nabla} \times \underline{E} = \text{curl } \underline{E} = -\dot{\underline{B}} \quad (2.140c)$$

$$\underline{\nabla} \times \underline{B} = \text{curl } \underline{B} = \epsilon_0 \mu_0 \dot{\underline{E}} + \mu_0 \underline{j} = \frac{1}{c^2} \dot{\underline{E}} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \underline{j} \quad (2.140d)$$

mit  $\underline{E} \equiv$  elektrisches Feld (in  $[V m^{-1}]$ )

$\underline{B} \equiv$  magnetisches Feld (in  $[T]$ )

$\epsilon_0 \equiv$  elektr. Permittivität des Vakuums ( $= 8.8542 \cdot 10^{-12} J^{-1} C^2 m^{-1}$ )

$\mu_0 \equiv$  magnet. Permeabilität des Vakuums ( $= 4\pi \cdot 10^{-7} Js^2 C^{-2} m^{-1}$ )

$c \equiv$  Lichtgeschwindigkeit ( $= 2.9979 \cdot 10^8 ms^{-1}$ ) .



Für den wichtigen Sonderfall, dass sich keine Partikel im betrachteten Raum befinden (*Vakuum*), folgt wegen  $\rho = 0$  und  $\underline{j} = 0$  für die Maxwell-Lorentz-Gleichungen

$$(2.140a) \quad \xRightarrow{\text{Vakuum}} \quad \underline{\nabla} \cdot \underline{E} = 0 \quad (2.141)$$

$$(2.140d) \quad \xRightarrow{\text{Vakuum}} \quad \underline{\nabla} \times \underline{B} = \frac{1}{c^2} \dot{\underline{E}} \quad . \quad (2.142)$$

Umgekehrt wird der Einfluss der elektromagnetischen Felder auf die Bewegung von geladenen Partikeln  $\alpha$  mit der Masse  $m_\alpha$  durch die *Lorentzkraft* beschrieben

$$\underline{F}_\alpha = m_\alpha \ddot{\underline{q}}_\alpha = e_\alpha (\underline{E} + \dot{\underline{q}}_\alpha \times \underline{B}) \quad . \quad (2.143)$$

Die Lorentzkraft hängt von der Geschwindigkeit  $\dot{\underline{q}}_\alpha$  des Partikels ab und ist daher nicht konservativ.

### 2.7.1.2 Die elektromagnetischen Potentiale

Da der Hamiltonoperator für gewöhnlich in Termen von kinetischen Beiträgen und *Potentialfeldern* formuliert wird, eignen sich die *Kraftfelder*  $\underline{E}$  und  $\underline{B}$  nicht für seine Formulierung. Stattdessen werden das *Vektorpotential*  $\underline{a}(\underline{r})$  und das *Skalarpotential*  $\phi(\underline{r})$  bevorzugt, die in der *Coulombbeziehung* [48] ( $\underline{\nabla} \cdot \underline{a} = 0 \wedge \phi = 0$ ) mit  $\underline{E}$  und  $\underline{B}$  verknüpft sind über

$$\underline{B} = \underline{\nabla} \times \underline{a} \quad (2.144)$$

$$\underline{E} = -\dot{\underline{a}} - \underline{\nabla} \phi \quad \xrightarrow{\text{Coulombbeziehung}} \quad -\dot{\underline{a}} \quad . \quad (2.145)$$

In der Coulombbeziehung wird  $\phi$  somit eliminiert, und das Strahlungsfeld wird vollständig über  $\underline{a}$  beschrieben. Einsetzen von (2.144) und (2.145) in (2.142) ergibt unter Ausnutzung der Operatorbeziehung  $\underline{\nabla} \times \underline{\nabla} \times = -\nabla^2 + \underline{\nabla}(\underline{\nabla} \cdot)$  für das Strahlungsfeld im Vakuum die Wellengleichung

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \underline{a}(\underline{r}) = 0 \quad . \quad (2.146)$$

Die allgemeine Lösung von (2.146) lässt sich als ebene Welle (Mode) mit dem Wellenvektor  $\underline{k}$  und der Kreisfrequenz  $\omega = c|\underline{k}| = ck$  ausdrücken

$$\underline{a}_{\underline{k}}(\underline{r}, t) = \underline{a}_0 e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} \quad . \quad (2.147)$$

Dabei gibt  $\underline{k} \in \mathbb{R}^3$  die Propagationsrichtung der Mode an und kann beliebige Werte annehmen. Nach den Beziehungen (2.144) und (2.145) führt jede Mode ein  $\underline{E}$ - und ein  $\underline{B}$ -Feld mit sich und es gilt

$$\underline{k} \perp \underline{a}_{\underline{k}} \quad , \quad \underline{k} \perp \underline{E}_{\underline{k}} \quad , \quad \underline{k} \perp \underline{B}_{\underline{k}} \quad \text{sowie} \quad \underline{E}_{\underline{k}} \perp \underline{B}_{\underline{k}} \quad , \quad \underline{E}_{\underline{k}} \parallel \underline{a}_{\underline{k}} \quad . \quad (2.148)$$

### 2.7.1.3 Lagrangefunktion des freien Feldes

Das Aufstellen der Lagrangefunktion  $L_{\text{rad}}$  für das Strahlungsfeld im Vakuum (“freies Feld”) wird dadurch erschwert, dass das Strahlungsfeld eine *kontinuierlich* über den gesamten Raum variierende Größe ist (und nicht wie im Fall eines Partikels eine Trajektorie im Raum).  $L_{\text{rad}}$  muss daher über ein Dichtefunktional, die sog. *Lagrangedichte*  $\mathcal{L}$ , beschrieben werden, die die Feldeigenschaften in einem infinitesimalen Volumenelement an einem Ort des Raums angibt

$$L_{\text{rad}} = \int d^3\underline{r} \mathcal{L} \quad . \quad (2.149)$$

Als verallgemeinerte Koordinaten zur Beschreibung von  $\mathcal{L}$  werden das Vektorpotential  $\underline{a}$  sowie seine räumlichen und zeitlichen Ableitungen verwendet

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\underline{a}, \underline{\nabla} \underline{a}, \dot{\underline{a}}) \quad . \quad (2.150)$$

Da diese Koordinaten selbst wieder Funktionen des Ortes sind, resultieren (anstatt der herkömmlichen Lagrange’schen Bewegungsgleichungen, wie sie in (2.38) präsentiert wurden) nun die sog. *Euler-Lagrange’schen Bewegungsgleichungen*

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{a}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial a_i / \partial x_j)} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_i} = 0 \quad . \quad (2.151)$$

Die Lagrangefunktion für das freie Feld ist dann aufgefunden, wenn durch ein geeignet gewähltes  $\mathcal{L}$  die Gleichungen (2.151) auf die Maxwell’schen Gleichungen führen. Es kann gezeigt werden [48], dass dies erfüllt ist für

$$\mathcal{L} = \frac{\epsilon_0}{2} (\dot{\underline{a}}^2 - c^2 (\underline{\nabla} \times \underline{a})^2) \quad . \quad (2.152)$$

### 2.7.1.4 Hamiltonfunktion des freien Feldes

Die Hamiltonfunktion muss – in Analogie zur Lagrangefunktion (2.149) – über eine Dichte dargestellt werden

$$H_{\text{rad}} = \int d^3\underline{r} \mathcal{H} \quad . \quad (2.153)$$

Hierin ist  $\mathcal{H}$  die sog. *Hamiltondichte*. Sie ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \underline{\Pi} \cdot \dot{\underline{a}} - \mathcal{L} \quad , \quad (2.154)$$

wobei die *Impulsdichte*  $\underline{\Pi}$  als der kanonisch konjugierte Impuls zum Vektorpotential  $\underline{a}$  definiert ist

$$\underline{\Pi}(\underline{r}) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\underline{a}}} \stackrel{(2.152)}{=} \epsilon_0 \dot{\underline{a}} \quad . \quad (2.155)$$

Einsetzen von (2.152) in (2.154) und Eliminierung von  $\underline{\dot{a}}$  mittels (2.155) führt zu

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon_0}{2} \left( (\underline{\Pi}/\epsilon_0)^2 + c^2 (\underline{\nabla} \times \underline{a})^2 \right) \quad (2.156)$$

$$\stackrel{(2.144)}{=} \stackrel{(2.145)}{=} \frac{\epsilon_0}{2} \left( \underline{E}^2 + c^2 \underline{B}^2 \right) . \quad (2.157)$$

### 2.7.1.5 Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Die Konvertierung von (2.156) bzw. (2.153) in einen quantenmechanischen Ausdruck bereitet insofern Probleme, als in (2.147) beliebige Werte für  $\underline{k}$  zugelassen wurden; bei  $|\underline{k}| \rightarrow \infty$  ist keine Normierbarkeit der Zustände (=quantenmechanische WFn) gewährleistet. Zur Abhilfe werden die möglichen Zustände bzw. Wellenvektoren für Photonen im Modellsystem des *dreidimensionalen Kastens* (analoge Definition wie beim “Teilchen im Kasten” [22]: würfelförmiger Kasten mit Seitenlänge  $L$  und Volumen  $V = L^3$ ) betrachtet<sup>19</sup>: Die Komponenten des Wellenvektors  $\underline{k}$  müssen nun den Randbedingungen

$$\underline{k}_x = (2\pi/L)n_x, \quad \underline{k}_y = (2\pi/L)n_y, \quad \underline{k}_z = (2\pi/L)n_z \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}_0 \quad (2.158)$$

genügen (*box normalization*), wodurch eine *abzählbar* unendliche Menge von *diskreten* Lösungen resultiert. Zu jedem Tripel  $(n_x, n_y, n_z)$  gehört ein Vektor  $\underline{k}$ , der die Propagationsrichtung der ebenen Welle festlegt. Ein weiteres Charakteristikum der Welle ist ihre Polarisationsrichtung, die mit Hilfe von zwei Polarisationsvektoren  $\underline{e}_k^{(1)}$  und  $\underline{e}_k^{(2)} \in \mathbb{C}^3$  definiert wird.  $\underline{e}_k^{(1)}, \underline{e}_k^{(2)}$  und  $\underline{k}$  sind wechselseitig orthogonal und bilden in der genannten Reihenfolge ein rechtshändiges Dreibein. Das Vektorpotential lässt sich nun als Fourier-Reihe über die quantisierten Moden ausdrücken

$$\underline{a}(\underline{r}, t) = \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \underline{e}_k^{(\lambda)} a_k^{(\lambda)}(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}} + \bar{\underline{e}}_k^{(\lambda)} \bar{a}_k^{(\lambda)}(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.159)$$

$$\stackrel{(2.147)}{=} \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \underline{e}_k^{(\lambda)} a_{\underline{k}, 0}^{(\lambda)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} + \bar{\underline{e}}_k^{(\lambda)} \bar{a}_{\underline{k}, 0}^{(\lambda)} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} \right) \quad (2.160)$$

$$= \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \underline{a}_k^{(\lambda)}(\underline{r}, t) + \bar{\underline{a}}_k^{(\lambda)}(\underline{r}, t) \right) . \quad (2.161)$$

Dabei zeigt eine Überstreichung von Variablen das konjugiert Komplexe derselben an. In der Kurzschreibweise (2.161) wird eine Satz orthogonaler Vektoren  $\underline{a}_k^{(\lambda)}(\underline{r}, t)$  eingeführt, für die gilt

$$\int_V \underline{a}_k^{(\lambda)}(\underline{r}, t) \cdot \bar{\underline{a}}_{k'}^{(\lambda')}(\underline{r}, t) d^3 \underline{r} = 0 \quad \text{für} \quad \underline{k} \neq \underline{k}' \quad \text{und/oder} \quad \lambda \neq \lambda' . \quad (2.162)$$

<sup>19</sup>Der Bezug zum freien Feld wird später durch den Grenzübergang  $V \rightarrow \infty$  formal wiederhergestellt.

Zu (2.159) analoge Ausdrücke folgen nach Gln. (2.144), (2.145), (2.155) sowie (2.160) für das elektrische Feld, das Magnetfeld und die Impulsdichte

$$\underline{E}(\underline{r}, t) = ic \sum_{\underline{k}, \lambda} k \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.163)$$

$$\underline{B}(\underline{r}, t) = i \sum_{\underline{k}, \lambda} k \left( [\underline{k} \times \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - [\underline{k} \times \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.164)$$

$$\underline{\Pi}(\underline{r}, t) = -ic\epsilon_0 \sum_{\underline{k}, \lambda} k \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) . \quad (2.165)$$

### 2.7.1.6 Hamiltonoperator des freien Feldes

Einsetzen der Beziehungen (2.159) und (2.165) in (2.156) bzw. (2.153) ergibt die Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} H_{\text{rad}} &= \int_V \mathcal{H} d^3 \underline{r} \\ &= \frac{\epsilon_0 c^2}{2} \sum_{\underline{k}, \lambda} \sum_{\underline{k}', \lambda'} \int_V kk' \left( -\underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \cdot \underline{e}_{\underline{k}'}^{(\lambda')} a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) a_{\underline{k}'}^{(\lambda')}(t) e^{i(\underline{k}+\underline{k}') \cdot \underline{r}} \right. \\ &\quad + \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \cdot \bar{\underline{e}}_{\underline{k}'}^{(\lambda')} a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) \bar{a}_{\underline{k}'}^{(\lambda')}(t) e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{r}} \\ &\quad - [\underline{k} \times \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] [\underline{k}' \times \underline{e}_{\underline{k}'}^{(\lambda')}] a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) a_{\underline{k}'}^{(\lambda')}(t) e^{i(\underline{k}+\underline{k}') \cdot \underline{r}} \\ &\quad \left. + [\underline{k} \times \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] [\underline{k}' \times \bar{\underline{e}}_{\underline{k}'}^{(\lambda')}] a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) \bar{a}_{\underline{k}'}^{(\lambda')}(t) e^{i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{r}} + c.c. \right) d^3 \underline{r} . \quad (2.167) \end{aligned}$$

Die Vierfachsumme über  $\underline{k}$ ,  $\lambda$ ,  $\underline{k}'$  und  $\lambda'$  ergibt sich aufgrund der Quadrate von  $\underline{\Pi}$  und  $\underline{a}$  in (2.156). Zu den in (2.167) gezeigten vier Termen gibt es jeweils einen weiteren komplex konjugierten Term ( $c.c.$ ), die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit aufgeführt wurden. Unter Ausnutzung der Beziehungen

$$\int_V e^{\pm i(\underline{k}+\underline{k}') \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r} = \begin{cases} V & \text{für } \underline{k} = -\underline{k}' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{und} \quad \int_V e^{\pm i(\underline{k}-\underline{k}') \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r} = \begin{cases} V & \text{für } \underline{k} = \underline{k}' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} , \quad (2.168)$$

der Orthogonalitätsbeziehung (2.162) und der allgemeinen Vektorbeziehung

$$(\underline{a} \times \underline{b}) \cdot (\underline{c} \times \underline{d}) = (\underline{a} \cdot \underline{c})(\underline{b} \cdot \underline{d}) - (\underline{a} \cdot \underline{d})(\underline{b} \cdot \underline{c}) \quad (2.169)$$

kann (2.167) vereinfacht werden zu

$$H_{\text{rad}} = 2V\epsilon_0 c^2 \sum_{\underline{k}, \lambda} k^2 a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) . \quad (2.170)$$

Durch Einführung der reellen Variablen

$$q_{\underline{k}}^{(\lambda)} = \sqrt{V\epsilon_0}(a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) + \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t)) \quad (2.171)$$

$$p_{\underline{k}}^{(\lambda)} = -ick\sqrt{V\epsilon_0}(a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t) - \bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t)) \quad (2.172)$$

kann die Hamiltonfunktion (2.170) als eine Summe von unabhängigen harmonischen 1D-Oszillatoren geschrieben werden

$$H_{\text{rad}} = \sum_{\underline{k}, \lambda} H_{\underline{k}, \lambda} = \sum_{\underline{k}, \lambda} \frac{1}{2} (p_{\underline{k}}^{(\lambda)^2} + \omega^2 q_{\underline{k}}^{(\lambda)^2}) \quad . \quad (2.173)$$

Für ein System unabhängiger, harmonischer 1D-Oszillatoren wurde der Übergang von der Hamiltonfunktion in den entsprechenden Hamiltonoperator und die Lösung der zugehörigen SGL bereits in Kap. 2.5.2 vorgestellt und kann hier übernommen werden. Die WFn der 1D-Oszillatoren des Strahlungsfeldes seien hier mit  $|n(\underline{k}, \lambda)\rangle$  bezeichnet. Der Hamiltonoperator für das freie Strahlungsfeld im Volumen  $V$  lautet in der  $\{N\}$ -Darstellung

$$\hat{H}_{\text{rad}} = \sum_{\underline{k}, \lambda} (\hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} + \frac{1}{2}) \hbar c k \quad . \quad (2.174)$$

Hierin sind  $\hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} = (2\hbar\omega)^{-1/2}(\omega\hat{q}_{\underline{k}}^{(\lambda)} + i\hat{p}_{\underline{k}}^{(\lambda)})$  und  $\hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} = (2\hbar\omega)^{-1/2}(\omega\hat{q}_{\underline{k}}^{(\lambda)} - i\hat{p}_{\underline{k}}^{(\lambda)})$  der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für Mode  $(\underline{k}, \lambda)$ , in denen die Operatoren  $\hat{q}_{\underline{k}}^{(\lambda)}$  und  $\hat{p}_{\underline{k}}^{(\lambda)}$  nach dem Korrespondenzprinzip aus den entsprechenden klassischen Variablen in (2.173) erhalten wurden. Ein Vergleich von (2.174) mit (2.170) zeigt, dass zwischen den Koeffizienten  $a_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t)$  und  $\bar{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}(t)$  der Hamiltonfunktion und den Operatoren  $\hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)}$  und  $\hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger}$  eine Korrespondenz besteht<sup>20</sup>. Mit dieser Korrespondenz können die klassischen elektromagnetischen Feldvektoren aus (2.159), (2.163), (2.164) und (2.165) als quantenmechanische Operatoren geschrieben werden

$$\hat{\underline{A}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar}{2\epsilon_0 c k V} \right)^{1/2} \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.175)$$

$$\hat{\underline{E}}(\underline{r}) = i \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar c k}{2\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger}(t) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.176)$$

$$\hat{\underline{B}}(\underline{r}) = i \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar k}{2\epsilon_0 c V} \right)^{1/2} \left( [\underline{k} \times \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - [\underline{k} \times \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)}] \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad (2.177)$$

$$\hat{\underline{\Pi}}(\underline{r}) = -i \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar \epsilon_0 c k}{2V} \right)^{1/2} \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} - \bar{\underline{e}}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad . \quad (2.178)$$

<sup>20</sup>Im Gegensatz zu den Koeffizienten sind die Operatoren jedoch zeitunabhängig; im Schrödingerbild befindet sich jede Zeitabhängigkeit in der Wellenfunktion.

Dabei sind die Normierungsfaktoren in (2.175)-(2.178) so gewählt, dass sich für den Energieerwartungswert des freien Strahlungsfeldes das nach (2.77) bekannte Resultat für die 1D-Oszillatoren ergibt: Mit

$$\hat{H}_{\text{rad}} \stackrel{(2.153)}{=} \stackrel{(2.156)}{=} \stackrel{(2.175)}{=} \stackrel{(2.178)}{=} \frac{\epsilon_0}{2} \int_V (\hat{\underline{\Pi}}/\epsilon_0)^2 + c^2 (\nabla \times \hat{\underline{a}})^2 d^3 \underline{r} \quad (2.179)$$

$$\stackrel{(2.157)}{=} \stackrel{(2.176)}{=} \stackrel{(2.177)}{=} \frac{\epsilon_0}{2} \int_V \hat{\underline{E}}^2 + c^2 \hat{\underline{B}}^2 d^3 \underline{r} \quad (2.180)$$

folgt

$$E = \langle n(\underline{k}, \lambda) | \hat{H}_{\text{rad}} | n(\underline{k}, \lambda) \rangle \quad (2.181)$$

$$= \frac{\epsilon_0}{2} \langle n(\underline{k}, \lambda) | \int_V \hat{\underline{E}}^2 d^3 \underline{r} | n(\underline{k}, \lambda) \rangle + \frac{\epsilon_0 c^2}{2} \langle n(\underline{k}, \lambda) | \int_V \hat{\underline{B}}^2 d^3 \underline{r} | n(\underline{k}, \lambda) \rangle \quad (2.182)$$

$$= \underbrace{\frac{\hbar c k}{4} \langle n(\underline{k}, \lambda) | \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} + \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} | n(\underline{k}, \lambda) \rangle}_{\stackrel{(2.91)}{=} \frac{1}{2}(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} + \underbrace{\frac{\hbar c k}{4} \langle n(\underline{k}, \lambda) | \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} + \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} | n(\underline{k}, \lambda) \rangle}_{\stackrel{(2.91)}{=} \frac{1}{2}(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \quad (2.183)$$

$$= (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad . \quad (2.184)$$

In (2.184) ist  $n$  die Quantenzahl und  $\omega$  die Kreisfrequenz des 1D-Oszillators.

Nun wird für das Volumen der Grenzübergang  $V \rightarrow \infty$  vollzogen. Für die Seitenlänge des Kastens gilt damit ebenfalls  $L \rightarrow \infty$ . Nach (2.158) werden Wellenvektoren in beliebig dichten Abständen erhalten, so dass die Summe über  $\underline{k}$  in den Ausdrücken (2.175)-(2.178) durch ein Integral ersetzt werden kann

$$\frac{1}{V} \sum_{\underline{k}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int \frac{d^3 \underline{k}}{(2\pi)^3} \quad . \quad (2.185)$$

## 2.7.2 System aus Teilchen und Strahlungsfeld

**Übersicht.** Die Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_{\text{mol}}$  für freie Partikel unter Abwesenheit äußerer Felder und  $\hat{H}_{\text{rad}}$  für freie Felder unter Abwesenheit von Partikeln wurden in den vorangegangenen Abschnitten abgeleitet. Analog kann der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  für ein System aus Partikeln unter Anwesenheit äußerer Felder abgeleitet werden. Es zeigt sich, dass  $\hat{H}$  durch eine Kombination von  $\hat{H}_{\text{mol}}$  und  $\hat{H}_{\text{rad}}$  sowie einer Wechselwirkung  $\hat{H}_{\text{int}}$  zwischen diesen Teilsystemen beschrieben werden kann

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad . \quad (2.186)$$

Die Formulierung von  $\hat{H}$  ist jedoch nicht eindeutig. Dies geht auf die Ableitung von  $\hat{H}$  nach dem kanonischen Formalismus zurück: Nach Punkt 1. des Formalismus (vgl. S.35) wird für die Lagrangefunktion  $L$  lediglich gefordert, dass sie nach Einsetzen in die Euler-Lagrange'schen Bewegungsgleichungen (2.151) auf die klassischen Bewegungsgleichungen führt, d.h. die Maxwellgleichungen (2.140a)-(2.140d) für das Strahlungsfeld sowie die elektrostatische Kraft und die Lorentzkraft (2.143) für die Partikel. Die Addition einer totalen Zeitableitung von Funktionen des Typs  $f(\underline{q}, t)$  zu  $L$  ändert die Bewegungsgleichungen jedoch nicht, was aus der Betrachtung der Variation der Wirkung  $S$  deutlich wird:

$$L'(\underline{q}, \dot{\underline{q}}, t) = L(\underline{q}, \dot{\underline{q}}, t) + \frac{d}{dt} f(\underline{q}, t) \quad (2.187)$$

$$\Rightarrow \delta S' = \delta \int_{t_1}^{t_2} L' dt \quad (2.188)$$

$$= \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt + \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{d}{dt} f(\underline{q}, t) dt \quad (2.189)$$

$$= \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt + \underbrace{\delta(f(\underline{q}, t_2) - f(\underline{q}, t_1))}_{=0} \quad (2.190)$$

$$= \delta S \quad . \quad (2.191)$$

Keine Änderung in der Variation der Wirkung impliziert unveränderte Bewegungsgleichungen.  $L$  ist somit um eine totale Zeitableitung unbestimmt. Unterschiedliche Wahlen von  $L$  führen zu unterschiedlichen Formen von  $\hat{H}$ . Dies kann in Berechnungen unter praktischen Gesichtspunkten ausgenutzt werden, z.B. um einen möglichst einfachen Ausdruck für  $\hat{H}_{\text{int}}$  zu erhalten oder um sinnvolle Approximationen einzuführen. Solange keine Näherungen eingeführt werden, sind die verschiedenen Formulierungen einander äquivalent, liefern dieselben Resultate und können mit einer kanonischen Transformation ineinander überführt werden

$$\hat{H}' = \hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U} \quad . \quad (2.192)$$

Dabei ist  $\hat{U}$  ein geeignet gewählter Transformationsoperator. In Näherungsrechnungen führen verschiedene Wahlen von  $\hat{H}$  i.A. zu unterschiedlichen Resultaten. Zwei Aspekte dieser Problematik sind die sog. *gauge dependence*, d.h. die nicht vorhandene *Eichinvarianz* des Strahlungsfelds, und der Unterschied zwischen berechneten Übergangsmomenten (s.u.) in Dipollängen- oder Dipolgeschwindigkeitsform. Im Folgenden werden der *minimal coupling*-Formalismus und der *multipolare* Formalismus betrachtet, in denen unterschiedliche Wahlen von  $L$  Verwendung finden.

### 2.7.2.1 Minimal Coupling

**Lagrangefunktion des Systems Teilchen+Strahlungsfeld.** Im Folgenden wird eine bestimmte Wahl von  $L$  betrachtet, nämlich

$$L = L_{\text{mol}} + L_{\text{rad}} + L_{\text{int}} \quad (2.193)$$

$$\text{mit } L_{\text{mol}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{q}_{\alpha}^2 - V(q_1, q_2, \dots) \quad , \quad L_{\text{rad}} = \frac{\epsilon_0}{2} \int (\dot{\underline{a}}^2 + c^2 (\nabla \times \underline{a})^2) d^3 \underline{r} \quad (2.194)$$

$$L_{\text{int}} = \int \mathcal{L}_{\text{int}}(\underline{r}) d^3 \underline{r} = \int \underline{j}^{\perp}(\underline{r}) \cdot \underline{a}(\underline{r}) d^3 \underline{r} \quad . \quad (2.195)$$

$L_{\text{mol}}$  und  $L_{\text{rad}}$  sind die Lagrangefunktionen für freie Partikel bzw. freie Felder. Der Wechselwirkungsterm  $L_{\text{int}}$  wird über eine Lagrangedichte  $\mathcal{L}_{\text{int}}$  beschrieben, die in (2.195) definiert ist als das skalare Produkt des transversalen Anteils<sup>21</sup> der totalen

<sup>21</sup>Ein beliebiges Vektorfeld  $\underline{F}(\underline{r})$  kann stets zerlegt werden in eine *irrotationale* (=wirbelfreie) und eine *solenoidale* (=divergenzfreie) Komponente

$$\underline{F}(\underline{r}) = \underline{F}^{\text{irr}}(\underline{r}) + \underline{F}^{\text{sol}}(\underline{r}) \quad (2.196)$$

$$\text{mit } \nabla \cdot \underline{F}^{\text{sol}}(\underline{r}) = 0 \quad , \quad \nabla \cdot \underline{F}^{\text{irr}}(\underline{r}) = \nabla \cdot \underline{F}(\underline{r}) \quad , \quad \nabla \times \underline{F}^{\text{sol}}(\underline{r}) = \nabla \times \underline{F}(\underline{r}) \quad , \quad \nabla \times \underline{F}^{\text{irr}}(\underline{r}) = 0 \quad . \quad (2.197)$$

Für erstere ist auch die Bezeichnung *longitudinal* ( $\parallel$ ) gebräuchlich, für die zweite *transversal* ( $\perp$ ), denn nach einer Fouriertransformation vom  $\underline{r}$ - in den  $\underline{k}$ -Raum können die Komponenten über die entsprechende Ausrichtung zu  $\underline{k}$  bestimmt werden:

$$1. \text{ Fouriertransformation in den } \underline{k}\text{-Raum:} \quad \underline{\mathcal{F}}(\underline{k}) = (2\pi)^{-3} \int \underline{F}(\underline{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 \underline{r} \quad (2.198)$$

$$2. \text{ Zerlegung in Komponenten } \parallel \text{ bzw. } \perp \text{ zu } \underline{k}: \quad \underline{\mathcal{F}}^{\parallel}(\underline{k}) = (\underline{\mathcal{F}} \cdot \underline{k}) \underline{k} \quad \Rightarrow \quad \underline{\mathcal{F}}^{\parallel} \times \underline{k} = 0 \quad (2.199)$$

$$\underline{\mathcal{F}}^{\perp}(\underline{k}) = \underline{\mathcal{F}} - \underline{\mathcal{F}}^{\parallel} \quad \Rightarrow \quad \underline{\mathcal{F}}^{\perp} \cdot \underline{k} = 0 \quad (2.200)$$

$$3. \text{ Rücktransformation in den } \underline{r}\text{-Raum:} \quad \underline{F}^{\text{irr}}(\underline{r}) = \underline{F}^{\parallel}(\underline{r}) = \int \underline{\mathcal{F}}^{\parallel}(\underline{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 \underline{k} \quad (2.201)$$

$$\underline{F}^{\text{sol}}(\underline{r}) = \underline{F}^{\perp}(\underline{r}) = \int \underline{\mathcal{F}}^{\perp}(\underline{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 \underline{k} \quad . \quad (2.202)$$

Zum Zweck einer kompakten Schreibweise können die sog.  $\delta$ -Dyaden eingeführt werden

$$\delta_{ij}^{\parallel}(\underline{r}) = (2\pi)^{-3} \int k_i k_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 \underline{k} \quad (2.203)$$

$$\delta_{ij}^{\perp}(\underline{r}) = (2\pi)^{-3} \int (\delta_{ij} - k_i k_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 \underline{k} \quad , \quad (2.204)$$

mit denen die longitudinalen und transversalen Anteile jeder Komponente  $F_i(\underline{r})$  des Vektorfeldes  $\underline{F}(\underline{r}) = (F_1(\underline{r}), F_2(\underline{r}), \dots, F_N(\underline{r}))$  herausprojiziert werden können gemäß

$$F_i^{\parallel}(\underline{r}) = \sum_j \int F_j(\underline{r}') \delta_{ij}^{\parallel}(\underline{r} - \underline{r}') d^3 \underline{r}' \quad , \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (2.205)$$

$$F_i^{\perp}(\underline{r}) = \sum_j \int F_j(\underline{r}') \delta_{ij}^{\perp}(\underline{r} - \underline{r}') d^3 \underline{r}' \quad . \quad (2.206)$$



Stromdichte (vgl. (2.139))

$$j_i^\perp(\underline{r}) = \sum_\alpha \sum_j e_\alpha \dot{q}_{\alpha,j} \delta_{ij}^\perp(\underline{r} - \underline{q}_\alpha) \quad (2.207)$$

und des Vektorpotentials  $\underline{a}(\underline{r})$ . In (2.207) wird lediglich eine Komponente von  $j^\perp(\underline{r})$  bezüglich der Raumrichtung  $i$  angegeben. Von dieser Schreibweise wird im Folgenden mehrfach Gebrauch gemacht.

### **Minimal Coupling-Hamiltonfunktion des Systems Teilchen+Strahlungsfeld.**

Die Berechnung der zu  $\underline{q}$  und  $\underline{a}$  kanonisch konjugierten Impulse aus (2.193) ergibt

$$\underline{p}_\alpha = \frac{\partial L}{\partial \dot{\underline{q}}_\alpha} = m_\alpha \dot{\underline{q}}_\alpha + e_\alpha \underline{a}(\underline{q}_\alpha) \quad (2.208)$$

$$\underline{\Pi}(\underline{r}) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\underline{a}}} = \epsilon_0 \dot{\underline{a}}(\underline{r}) = \epsilon_0 \dot{\underline{a}}^\perp(\underline{r}) \quad . \quad (2.209)$$

Der kanonische Impuls (2.208) ist gegenüber dem rein kinetischen Impuls im freien Molekül um den Term  $e_\alpha \dot{\underline{q}}_\alpha$  erweitert. Dies resultiert aus der  $\dot{\underline{q}}_\alpha$ -Abhängigkeit der Stromdichte  $j^\perp(\underline{r})$  in  $\mathcal{L}_{\text{int}}$  (2.195). Die zweite Gleichheit in (2.209) folgt aus der Tatsache, dass  $\underline{a}(\underline{r})$  in der Coulombbeziehung rein transversal ist. Mit (2.208) und (2.209) wird die Hamiltonfunktion eines Systems aus Partikeln und Strahlungsfeld erhalten als

$$H = \sum_\alpha \underline{p}_\alpha \cdot \dot{\underline{q}}_\alpha + \int \underline{\Pi} \cdot \dot{\underline{a}} d^3 \underline{r} - L \quad (2.210)$$

$$= \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} (\underline{p}_\alpha - e_\alpha \underline{a}(\underline{q}_\alpha))^2 + V(\underline{q}) + \frac{1}{2} \int \left( \frac{\underline{\Pi}^2}{\epsilon_0} + \epsilon_0 c^2 (\underline{\nabla} \times \underline{a})^2 \right) d^3 \underline{r}. \quad (2.211)$$

Die Kopplung zwischen Partikeln und Strahlungsfeld wird also formal durch die Substitution  $\underline{p}_\alpha \rightarrow \underline{p}_\alpha - e_\alpha \underline{a}(\underline{q}_\alpha)$  (*Prinzip der minimalen elektromagnetischen Kopplung*) bewirkt. Die Hamiltonfunktion in (2.211) wird als *minimal coupling hamiltonian* bezeichnet. Die Namensgebung wird verständlich, wenn die Impulse in (2.211) durch die Beziehungen in (2.208) und (2.209) ersetzt werden. Es ergibt sich der Ausdruck

$$H = \sum_\alpha m_\alpha \dot{\underline{q}}_\alpha^2 + V(\underline{q}) + \frac{\epsilon_0}{2} \int (\dot{\underline{a}}^2 + c^2 (\underline{\nabla} \times \underline{a})^2) d^3 \underline{r} = (T + V)_{\text{mol}} + (T + V)_{\text{rad}} \quad , \quad (2.212)$$

in dem die Hamiltonfunktion für die Partikel und das Strahlungsfeld *scheinbar* entkoppelt vorliegen. Tatsächlich existiert jedoch eine Kopplung, die in dieser Formulierung implizit in  $\dot{\underline{q}}_\alpha$  verborgen ist. Die Kopplung wird dann offenbar, wenn  $H$  wie in (2.211) mit dem kanonischen Impuls formuliert wird. Dies wird besonders deutlich, wenn im

Summenterm von (2.211) auf der rechten Seite das Quadrat ausmultipliziert wird:

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \underline{p}_{\alpha}^2 + V(\underline{q})}_{H_{\text{mol}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \left( \frac{\underline{\Pi}^2}{\epsilon_0} + \epsilon_0 c^2 (\nabla \times \underline{a})^2 \right) d^3 \underline{r}}_{H_{\text{rad}}} \\
 & + \underbrace{\sum_{\alpha} -\frac{e_{\alpha}}{m_{\alpha}} \underline{p}_{\alpha} \cdot \underline{a}(\underline{q}_{\alpha})}_{H_{\text{int}}^{(1)}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} \underline{a}^2(\underline{q}_{\alpha})}_{H_{\text{int}}^{(2)}} . \quad (2.213)
 \end{aligned}$$

Die Terme  $H_{\text{int}}^{(2)}$  und  $H_{\text{int}}^{(1)}$  geben die Kopplung zwischen Partikeln und Strahlungsfeld explizit an.

### **Minimal Coupling-Hamiltonoperator des Systems Teilchen+Strahlungsfeld.**

Werden in (2.213) die kanonischen Variablen  $\underline{p}_{\alpha}$ ,  $\underline{a}$  und  $\underline{\Pi}$  nach dem Korrespondenzprinzip durch ihre entsprechenden Operatoren  $\hat{p}_{\alpha}$ ,  $\hat{a}$  und  $\hat{\Pi}$  ersetzt, so resultiert der *minimal coupling*-Hamiltonoperator. Damit bestätigt sich die in (2.186) geäußerte Behauptung der Darstellbarkeit des totalen Hamiltonoperators als Summe  $\hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}} + \hat{H}_{\text{int}}$ . Der *minimal coupling*-Hamiltonoperator kann aufgrund seiner komplizierten Struktur für praktische Zwecke kaum verwendet werden. Probleme bereitet insbesondere die räumliche Abhängigkeit des Strahlungsfeldes.

#### **2.7.2.2 Multipolarer Formalismus**

Im Multipolaren Formalismus wird  $\hat{H}$  auf eine Gestalt gebracht, die es erlaubt, auf einfache Weise sinnvolle Approximationen einzuführen.

**Multipolentwicklung.** Die Ladungsdichte  $\rho(\underline{r})$  eines Systems aus Punktladungen kann in eine Reihe um einen Bezugspunkt  $\underline{R}$  – häufig ist dies der Schwerpunkt eines Moleküls – entwickelt werden

$$\rho(\underline{r}) \stackrel{(2.138)}{=} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \delta(\underline{r} - \underline{q}_{\alpha}) \quad (2.214)$$

$$= \sum_{\alpha} e_{\alpha} \delta((\underline{r} - \underline{R}) - (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})) \quad (2.215)$$

$$\begin{aligned}
 = & \sum_{\alpha} \sum_{i,j,k,\dots} e_{\alpha} \delta(\underline{r} - \underline{R}) \left( 1 - (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_i \nabla_i \right. \\
 & + \frac{1}{2!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_i (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j \nabla_i \nabla_j \\
 & \left. - \frac{1}{3!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_i (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_k \nabla_i \nabla_j \nabla_k + \dots \right) \quad (2.216)
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{i,j,k,\dots} \delta(\underline{r} - \underline{R}) (e_0 + \mu_i \nabla_i + Q_{ij} \nabla_i \nabla_j - O_{ijk} \nabla_i \nabla_j \nabla_k + \dots) \quad (2.217)$$

Die Größe  $e_0 = \sum_{\alpha} e_{\alpha}$  wird als elektrischer Monopol bezeichnet, der Vektor  $\underline{\mu}$  als elektrischer Dipol und die Tensoren  $\underline{\underline{Q}}, \underline{\underline{O}}, \dots$  als elektrischer Quadrupol, Oktupol usw. Weitere Größen, die für die Formulierung des Systems aus Teilchen und Strahlungsfeld bedeutsam sind, können ebenfalls in Multipolform ausgedrückt werden. Für die Stromdichte  $\underline{j}(\underline{r})$  ergibt sich

$$\underline{j}_i(\underline{r}) \stackrel{(2.139)}{=} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \dot{q}_{\alpha,i} \delta(\underline{r} - \underline{q}_{\alpha}) \quad (2.218)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{j,k,\dots} e_{\alpha} \dot{q}_{\alpha,i} \delta(\underline{r} - \underline{R}) \left( 1 - (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j \nabla_j + \frac{1}{2!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_k \nabla_j \nabla_k - \dots \right) \quad (2.219)$$

Die *elektrische Polarisation*  $\underline{p}(\underline{r})$  ist eine weitere Feldgröße, die für die Formulierung des Hamiltonoperators in Multipolform von zentraler Bedeutung ist<sup>22</sup>

$$\underline{p}(\underline{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R}) \int_0^1 \delta(\underline{r} - \underline{R} - \lambda(\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})) d\lambda \quad (2.221)$$

Hierin ist  $\lambda \in [0, 1]$  ein dimensionsloser Parameter. In Multipolform nimmt  $\underline{p}(\underline{r})$  folgende Gestalt an

$$\underline{p}_i(\underline{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{j,k,\dots} e_{\alpha} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_i \delta(\underline{r} - \underline{R}) \left( 1 - \frac{1}{2!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j \nabla_j + \frac{1}{3!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_k \nabla_j \nabla_k - \dots \right) \quad (2.222)$$

Die zeitliche Ableitung der Polarisation wird als *Polarisationsstrom*  $\dot{\underline{p}}(\underline{r})$  bezeichnet. Die Differenz aus Stromdichte und Polarisationsstrom liefert den *Magnetisierungsstrom*, der sich als Rotation eines Magnetisierungsfeldes  $\underline{m}(\underline{r})$  schreiben lässt

$$\underline{j}(\underline{r}) - \dot{\underline{p}}(\underline{r}) = \nabla \times \underline{m}(\underline{r}) \quad (2.223)$$

Auch  $\underline{m}(\underline{r})$  lässt sich wieder in Multipolform ausdrücken

$$\underline{m}_i(\underline{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{j,k,\dots} e_{\alpha} ([\underline{q}_{\alpha} - \underline{R}] \times \dot{\underline{q}}_{\alpha})_i \delta(\underline{r} - \underline{R}) \left( \frac{1}{2!} - \frac{2}{3!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j \nabla_j + \frac{3}{4!} (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_j (\underline{q}_{\alpha} - \underline{R})_k \nabla_j \nabla_k - \dots \right) \quad (2.224)$$

$$= \sum_{j,k,\dots} \delta(\underline{r} - \underline{R}) \left( m_i^{(1)} - m_{ij}^{(2)} \nabla_j + m_{ijk}^{(3)} \nabla_j \nabla_k - \dots \right) \quad (2.225)$$

<sup>22</sup>Die anschauliche Bedeutung von  $\underline{p}(\underline{r})$  wird durch die folgende Gleichung gegeben (vgl.(2.216))

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \delta(\underline{r} - \underline{R}) - \nabla \cdot \underline{p}(\underline{r}) = \rho^{\text{true}}(\underline{r}) - \nabla \cdot \underline{p}(\underline{r}) \quad (2.220)$$

$\underline{p}(\underline{r})$  (präziser: die Divergenz von  $\underline{p}(\underline{r})$ ) beschreibt somit diejenigen Anteile der Ladungsdichte, die *nicht* durch elektrische Monopole beschrieben werden.

$\underline{m}^{(1)}$ ,  $\underline{m}^{(2)}$ ,  $\underline{m}^{(3)}$  werden als *magnetische Di-, Quadru- und Oktupolmomente* bezeichnet. Der Sinn der Multipolentwicklung besteht darin, eine vereinfachte Beschreibung der Feld-Teilchen-Wechselwirkung zu erreichen, indem die Entwicklung in niedriger Ordnung abgebrochen wird. Felder erhalten somit lokalen Charakter, der sich auf die Region um den Entwicklungspunkt konzentriert. In gleichem Zuge werden weitere Näherungen eingeführt. Hier ist insbesondere die Gruppierung von Teilchen  $\alpha$  in separate Moleküle  $\xi$ ,  $\xi'$ ,  $\xi''$ , ... zu erwähnen. Alle  $\alpha \in \xi$  erfahren in erster Näherung dasselbe Strahlungsfeld  $\underline{a}(\underline{R}_\xi)$ .  $\alpha \in \xi'$  erfahren das Feld  $\underline{a}(\underline{R}_{\xi'})$ , usw. Die Näherung kann gemacht werden, wenn die Wechselwirkung der Moleküle untereinander gering ist und wenn die Strahlungsfelder nur geringfügig über die molekulare Ausdehnung variieren. Dies ist für die üblichen spektroskopischen Experimente erfüllt. Für nicht zu starke Felder kann der in  $\underline{a}$  quadratische Term  $\hat{H}_{\text{int}}^{(2)}$  in (2.213) vernachlässigt werden. Kernbewegungen werden in erster Näherung ebenfalls vernachlässigt. Intermolekulare Wechselwirkungen  $V_{\xi\xi'}$  können über passende Eichung eliminiert werden.

**Hamiltonoperator in Multipolform.** Bei Abbruch der Multipolentwicklung in erster Ordnung und Berücksichtigung der oben erwähnten Gruppierung der Teilchen in Moleküle  $\xi$  ergibt sich für den Strom, die Polarisierung und Magnetisierung (vgl. (2.219), (2.222) und (2.225))

$$j_i^\perp(\underline{r}) = \sum_{\alpha, \xi} \sum_{j, k} e_{\alpha(\xi)} \dot{q}_{\alpha(\xi), j} \delta_{ij}^\perp(\underline{r} - \underline{R}_\xi) \left( 1 - (\underline{q}_{\alpha(\xi)} - \underline{R}_\xi)_k \nabla_k \right) \quad (2.226)$$

$$p_i^\perp(\underline{r}) = \sum_{\xi} \sum_{j, k} \delta_{ij}^\perp(\underline{r} - \underline{R}_\xi) \left( (\underline{\mu}_\xi)_j - (\underline{Q}_\xi)_{jk} \nabla_k \right) \quad (2.227)$$

$$m_i(\underline{r}) = \sum_{\xi} \sum_j \delta_{ij}(\underline{r} - \underline{R}_\xi) (\underline{m}_\xi^{(1)})_j \quad . \quad (2.228)$$

Analog wie beim *minimal coupling* wird nun der kanonische Formalismus vollzogen. Von der auf S.43 erwähnten Freiheit bei der Wahl der Lagrangefunktion wird Gebrauch gemacht, indem die Lagrangefunktion definiert wird als

$$L' = L_{\text{mol}} + L_{\text{rad}} + L'_{\text{int}} \quad (2.229)$$

$$\text{mit } L'_{\text{int}} = \int (\underline{\nabla} \times \underline{m}(\underline{r})) \cdot \underline{a}(\underline{r}) - \underline{p}^\perp(\underline{r}) \cdot \underline{\dot{a}}(\underline{r}) d^3 \underline{r} - V_{\xi\xi'} \quad . \quad (2.230)$$

Für die kanonisch konjugierten Impulse resultiert daraus

$$\underline{p}_{\alpha(\xi)} = m_{\alpha(\xi)} \dot{\underline{q}}_{\alpha(\xi)} + \frac{e_{\alpha(\xi)}}{2} (\underline{q}_{\alpha(\xi)} - \underline{R}_\xi) \times (\underline{\nabla} \times \underline{a}(\underline{R}_\xi)) \quad (2.231)$$

$$\underline{\Pi}(\underline{r}) = \epsilon_0 \underline{\dot{a}}(\underline{r}) - \underline{p}^\perp(\underline{r}) \quad . \quad (2.232)$$

Die multipolare Hamiltonfunktion erster Ordnung besitzt die Form

$$H' = H_{\text{mol}} + H_{\text{rad}} + H'_{\text{int}} \quad (2.233)$$

$H_{\text{mol}}$  und  $H_{\text{rad}}$  besitzen analoge Definitionen wie in (2.213), wobei allerdings unterschiedliche kanonische Impulse ((2.231) und (2.232) im Vergleich zu (2.208) und (2.209)) Verwendung finden. Für  $H'_{\text{int}}$  ergibt sich

$$\begin{aligned}
 H'_{\text{int}} = & - \sum_{\xi} \left( \underbrace{\frac{1}{\epsilon_0} \underline{\mu}_{\xi} \cdot \underline{d}^{\perp}(\underline{R}_{\xi})}_I + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{1}{\epsilon_0} (\underline{Q}_{\xi})_{ij} \nabla_i d_j^{\perp}(\underline{R}_{\xi})}_{II} + \underbrace{\underline{m}_{\xi}^{(1)} \cdot \underline{B}(\underline{R}_{\xi})}_{III} \right) \\
 & + \underbrace{\sum_{\alpha, \xi} \frac{e_{\alpha}^2}{8m_{\alpha}} \left( [\underline{q}_{\alpha(\xi)} - \underline{R}_{\xi}] \times \underline{B}(\underline{R}_{\xi}) \right)^2}_{IV} + \underbrace{\frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{\xi} \int |\underline{p}_{\xi}^{\perp}|^2 d^3 r}_{V} \quad , \quad (2.234)
 \end{aligned}$$

Dabei wurden das elektrische Hilfsfeld (“Verschiebungsdichte”)

$$\underline{d}^{\perp}(\underline{r}) = \epsilon_0 \underline{E}(\underline{r}) + \underline{p}^{\perp}(\underline{r}) \stackrel{(2.232)}{\stackrel{(2.145)}}{=} -\underline{\Pi}(\underline{r}) \quad (2.235)$$

und die Beziehung  $\underline{B}(\underline{R}_{\xi}) = \underline{\nabla} \times \underline{a}(\underline{R}_{\xi})$  aus (2.144) verwendet. Ersetzung der kanonischen Variablen in (2.234) durch die korrespondierenden Operatoren führt zum *multipolaren Hamiltonoperator erster Ordnung*. Term *I* beschreibt die Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen den Dipolmomenten  $\underline{\mu}_{\xi}$  der Moleküle und dem elektrischen Hilfsfeld  $\underline{d}$  am jeweiligen Ort  $\underline{R}_{\xi}$ . Term *II* beschreibt die Kopplung zwischen molekularem elektrischem Quadrupolmoment  $\underline{Q}_{\xi}$  und dem Gradienten der Verschiebungsdichte. Term *III* beschreibt die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmomentes  $\underline{m}_{\xi}^{(1)}$  mit dem Magnetfeld  $\underline{B}(\underline{R}_{\xi})$ . Die Wechselwirkung in Term *IV* ist quadratisch in  $\underline{B}$  und kann vernachlässigt werden, wenn das Strahlungsfeld nicht extrem stark ist. Term *V* enthält nur intramolekulare Beiträge des Polarisationsfeldes  $\underline{p}^{\perp}$ . Die entsprechenden intermolekularen Beiträge heben sich genau mit  $V_{\xi\xi'}$  auf [48]. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass sich das System in guter Näherung in separate Moleküle zerlegen lässt, d.h. wenn der Molekülabstand groß ist und wenn nichtklassische elektrostatische Wechselwirkungen keine Rolle spielen.

In der *elektrischen Dipolnäherung* entfallen in  $H_{\text{int}}$  (2.234) (bzw.  $\hat{H}_{\text{int}}$ ) alle Terme bis auf Term *I* und *V*. Da Term *V* ebenso wie *IV* quadratisch ist, wird er häufig ebenfalls vernachlässigt. Der kanonische Impuls besitzt die einfache Form (vgl. (2.231))

$$\underline{p}_{\alpha(\xi)} = m_{\alpha} \dot{\underline{q}}_{\alpha(\xi)} \quad . \quad (2.236)$$

Die Impulsdichte  $\underline{\Pi}(\underline{r})$  ist in Dipolnäherung analog wie in (2.232) definiert. In der Beschreibung spektroskopischer Prozesse ist die Näherung i.A. nur dann nicht zu grob, wenn (starke) elektrisch dipolerlaubte Übergänge betrachtet werden (s.u.).

### 2.7.3 Zeitabhängige Störungstheorie und Fermis Goldene Regel

Wie in Abschnitt 2.7 bereits erwähnt wurde ist die vollständig variationale Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.130) mit dem gekoppelten Hamiltonoperator (2.133) aufgrund des enormen Aufwands zumeist nicht traktabel. Für nicht zu starke Felder, wie sie in typischen 1-Photonenspektren verwendet werden, ist die vollständige Lösung darüber hinaus nicht notwendig<sup>23</sup>. Stattdessen kann die Behandlung über die zeitabhängige Störungstheorie (TDPT) erfolgen, für deren Zugang in der Literatur entweder der Zeitentwicklungsoperator oder die Dirac'sche Methode der Variation der Konstanten verwendet wird. Im Folgenden werden die Grundzüge der TDPT nach der Dirac'schen Methode kurz skizziert.

In (2.132) und in (2.137) ist lediglich  $\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_{\text{int}}(t)$  explizit zeitabhängig.  $\hat{H}_{\text{mol}}$  und  $\hat{H}_{\text{rad}}$  sind dagegen zeitunabhängig. Der totale Hamiltonoperator kann demnach partitioniert werden in

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}(t) \quad , \quad (2.237)$$

wobei je nach verwendetem Ansatz (QED oder semiklassisch)  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{rad}}$  oder  $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{mol}}$  ist. Die totale WF  $\Psi$  wird in die Basis der Eigenfunktionen  $\psi_v^0$  des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  entwickelt

$$\Psi(\underline{Q}, \underline{q}, n_\lambda, t) = \sum_{v=1}^{\infty} c_v(t) \psi_v^0(\underline{Q}, \underline{q}, n_\lambda, t) \quad (2.238)$$

$$= \sum_{v=1}^{\infty} c_v(t) \overbrace{e^{-iE_v(t-t_0)/\hbar} \phi_v(\underline{Q}, \underline{q}, n_\lambda)} \quad . \quad (2.239)$$

Da  $\hat{H}_0$  zeitunabhängig ist, faktorisiert die WF  $\psi_v^0(\underline{Q}, \underline{q}, n_\lambda, t)$  in (2.239) in einen zeitunabhängigen Teil  $\phi_v$  und einen Phasenfaktor  $\exp(-iE_v(t-t_0)/\hbar)$ . Der zeitunabhängige Teil wird als Produkt aus einer molekularen WF und einer Photonen-WF formuliert

$$\phi_v = \Psi_v(\underline{Q}, \underline{q}) \Phi_v(n_\lambda) \quad (2.240)$$

und erfüllt mit  $\hat{H}_0$  die zeitunabhängige SGL

$$\hat{H}_0 \phi_v = E_v \phi_v \quad . \quad (2.241)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten  $c_v(t)$  muss die Differentialgleichung

$$\left. \begin{array}{l} (2.237) \\ (2.239) \\ (2.130) \end{array} \right\} \Rightarrow \dot{c}_\mu(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_v c_v(t) \langle \psi_\mu^0(t) | \hat{H}_{\text{int}}(t) | \psi_v^0(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_v c_v(t) H_{\mu v}^{\text{int}} \quad (2.242)$$

<sup>23</sup>Die elektrische Feldstärke der Lichtquelle muss deutlich unterhalb der intramolekularen Feldstärke liegen. Letztere liegt für das Elektron im GZ des H-Atoms bei  $10^{11} \text{ V m}^{-1}$ . Solche Feldstärken werden nur von starken Lasern mit Leistungen um  $10^{20} \text{ W m}^{-2}$  erreicht. Übliche CW-Laser erreichen Leistungen um  $10^4 \text{ W m}^{-2}$ , was einer Feldstärke um  $10^3 \text{ V m}^{-1}$  entspricht.

gelöst werden. Aus verschiedenen Ordnungen  $l$  der Störentwicklung gehen Koeffizienten in rekursiver Formulierung hervor

$$\dot{c}_\mu^{(l+1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{v}} c_{\mathbf{v}}^{(l)}(t) H_{\mu\mathbf{v}}^{\text{int}}(t) \quad . \quad (2.243)$$

Zeitintegration von (2.243) ergibt

$$c_\mu^{(l+1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_{l+1}} \int_{t_0}^t d\tau_1 H_{\mu\mathbf{v}_1}^{\text{int}}(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H_{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2}^{\text{int}}(\tau_2) \cdots \int_{t_0}^{\tau_l} d\tau_{l+1} H_{\mathbf{v}_l\mathbf{v}_{l+1}}^{\text{int}}(\tau_{l+1}) \quad . \quad (2.244)$$

Insbesondere gilt bei Beschränkung der Störentwicklung auf die erste Ordnung

$$\dot{c}_\mu^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\mathbf{v}} c_{\mathbf{v}}^{(0)}(t) H_{\mu\mathbf{v}}^{\text{int}}(t) \quad \text{bzw.} \quad c_\mu^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H_{\mu\mathbf{v}}^{\text{int}}(\tau) + \delta_{\mu\mathbf{v}} \quad . \quad (2.245)$$

Bei der Zeitintegration kann in vielen Fällen von der Anfangsbedingung

$$c_{\mathbf{v}}(t_0 = 0) = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{für } \mathbf{v} = \kappa \ (\kappa \equiv \text{Anfangszustand}) \\ 0 & \text{für } \mathbf{v} \neq \kappa \end{array} \right\} = \delta_{\mathbf{v}\kappa} \quad (2.246)$$

ausgegangen werden, d.h. zur Zeit  $t = 0$  befindet sich das System in einem ungestörten Eigenzustand  $\psi_\kappa^0$ . Damit vereinfacht sich (2.245) zu  $(c_\kappa^{(0)}(t) = c_\kappa(0) = 1)$

$$\dot{c}_\mu^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} H_{\mu\kappa}^{\text{int}}(t) \quad \text{bzw.} \quad c_\mu^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H_{\mu\kappa}^{\text{int}}(\tau) + \delta_{\mu\kappa} \quad , \quad (2.247)$$

Unter Annahme einer allgemeinen, oszillatorischen Störung

$$\hat{H}_{\text{int}}(t) = \hat{H}_{\text{int}}(t = 0)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.248)$$

und der Verwendung *rotating wave approximation* [22] kann aus (2.247) ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit gefunden werden, mit der das System in einem Zustand  $\mu$  zu finden ist

$$P_\mu(t) = |c_\mu^{(1)}(t)|^2 = \frac{4H_{\kappa\mu}^{\text{int}}(0)H_{\mu\kappa}^{\text{int}}(0) \sin^2(\frac{1}{2}(\omega_{\mu\kappa} - \omega)t)}{\hbar^2(\omega_{\mu\kappa} - \omega)} \quad . \quad (2.249)$$

Für die Übergangsrate  $W_{\kappa \rightarrow \mu} = dP_\mu/dt$  (Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde) ergibt sich unter der Näherung der Anregung in ein Quasikontinuum<sup>24</sup>  $\Omega$  mit konstanter Zustandsdichte die Beziehung

$$W_{\kappa \rightarrow \mu} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu \in \Omega} \delta(E_\mu - E_\kappa) |H_{\mu\kappa}^{\text{int}}(0)|^2 \quad , \quad (2.250a)$$

<sup>24</sup>Die Existenz eines Quasikontinuums wird durch die Unschärfe molekularer Energieniveaus, deren hohe Zustandsdichten, die quasikontinuierlichen Zustandsdichten des Feldes sowie nicht völlig monochromatische (thermische) Lichtquellen begründet.

bzw. unter Verwendung der Zustandsdichte  $\rho = dn/dE$  (=Anzahl der Energieniveaus pro Energieintervall)

$$W_{\kappa \rightarrow \mu} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |H_{\mu\kappa}^{\text{int}}(0)|^2 \quad . \quad (2.250b)$$

Gl. (2.250a) ist als *Fermis Goldene Regel* (*golden rule*) bekannt und erweist sich zusammen mit ihrem Analogon in der TDPT zweiter Ordnung, der sog. *Kramers-Heisenberg-Dirac-Gleichung* (KHD), als fundamental für die Berechnung von Spektroskopiedaten sämtlicher optischer Spektroskopiemethoden (IR, Raman, UV, 2-PT), bei denen oszillatorische Störungen vorliegen (CW-Spektroskopie).

Die Beschränkung der Störentwicklung auf erste Ordnung impliziert, dass die Goldene Regel nur für kurze Zeit  $t$  nach dem Entwicklungspunkt  $t_0$  akkurat ist, in der sich die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P_\mu(t)$  nicht wesentlich von  $P_\mu(t_0)$  unterscheidet. Die Berücksichtigung höherer Ordnungen der TDPT ist i.d.R. nicht traktabel. In der Praxis wird daher die Entwicklung der WF über längere Zeiten durch Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.130) in kleinen Zeitschritten bestimmt, innerhalb derer die Beschränkung auf die erste Ordnung gerechtfertigt erscheint. Dies bildet die Grundlage der meisten quantendynamischen Ansätze. Die untere Zeitgrenze für eine sinnvolle Anwendung der Goldenen Regel wird durch die Energie-Zeit-Unschärfe des ungestörten Endzustands determiniert, die über den Parameter  $\omega_0$  ausgedrückt werden kann. Zusammenfassend ergibt sich für die Zeit  $t$ , in der die Goldene Regel gültig ist

$$\frac{1}{\omega_0} \ll t \ll \frac{1}{W_{\kappa \rightarrow \mu}} \quad . \quad (2.251)$$

Bis hier wurde bezüglich der Form von  $\hat{H}_{\text{int}}(0)$  keine Annahme getroffen. Typischerweise wird der multipolare Hamiltonoperator  $\hat{H}'$  erster (vgl. (2.234)) oder nullter Ordnung (elektrische Dipolnäherung) verwendet. Die verbleibende Aufgabe besteht in Auswertung des Matrixelements  $H_{\mu\kappa}^{\text{int}} = H'_{\mu\kappa}$ . Die Auswertung von  $H'_{\mu\kappa}$  wird im Folgenden am Beispiel einer einfachen Einphotonenabsorption in der Dipolnäherung demonstriert.

**Theoretische Beschreibung der Einphotonenabsorption.** Das System bestehe aus einer Anzahl von  $N$  gleichartigen, nicht wechselwirkenden Molekülen  $\xi$  und einem Strahlungsfeld aus Photonen mit Wellenvektor  $\underline{k}$  und Polarisationsrichtung  $\lambda$  im Volumen  $V$ . Der Anfangszustand  $|\Psi_a\rangle$  werde durch eine Produktwellenfunktion der Form

$$|\Psi_a\rangle = |n(\underline{k}, \lambda)\rangle \prod_{\xi=1}^N |\Psi_{0,\xi}\rangle \quad (2.252)$$

beschrieben. Darin ist  $|n(\underline{k}, \lambda)\rangle$  diejenige Mode des Strahlungsfeldes mit Besetzungszahl  $n$ , die den einfallenden Strahl beschreibt.  $|\Psi_{0,\xi}\rangle$  sind die Grundzustandswellenfunktionen der  $N$  separaten Moleküle. In einem Elementarakt der Absorption wird die



Besetzungszahl der Mode  $|n(\underline{k}, \lambda)\rangle$  um Eins vermindert, und eines der Moleküle,  $\xi'$ , wird in einen Zustand  $\Psi_{m, \xi'}$  angeregt. Dabei muss Energieerhaltung gewährleistet sein, d.h.  $E_{m, \xi'} - E_{0, \xi'} = \hbar c k$ . Da jedes Molekül mit derselben Wahrscheinlichkeit angeregt werden kann, ist der Endzustand  $\Psi_e$   $n$ -fach entartet und besitzt die Form

$$|\Psi_e\rangle = |(n-1)(\underline{k}, \lambda)\rangle |\Psi_{m, \xi'}\rangle \prod_{\xi \neq \xi'}^N |\Psi_{0, \xi}\rangle \quad . \quad (2.253)$$

In Dipolnäherung wechselwirkt ein herausgegriffenes Molekül  $\xi'$  mit dem Strahlungsfeld über den Operator  $\hat{H}'(\xi') = -\frac{1}{\epsilon_0} \hat{\underline{\mu}}_{\xi'} \cdot \hat{\underline{d}}^\perp(\underline{R}_{\xi'})$ , und das zur Anregung von  $\xi'$  gehörige Matricelement lautet

$$H'_{ea}(\xi') = \langle \Psi_{m, \xi'} | \langle (n-1)(\underline{k}, \lambda) | -\frac{1}{\epsilon_0} \hat{\underline{\mu}}_{\xi'} \cdot \hat{\underline{d}}^\perp(\underline{R}_{\xi'}) | n(\underline{k}, \lambda) \rangle | \Psi_{0, \xi'} \rangle \quad (2.254)$$

$$= \underbrace{\langle \Psi_{m, \xi'} | \hat{\underline{\mu}}_{\xi'} | \Psi_{0, \xi'} \rangle}_{\underline{\mu}_{m0}(\xi')} \cdot \langle (n-1)(\underline{k}, \lambda) | -\frac{1}{\epsilon_0} \hat{\underline{d}}^\perp(\underline{R}_{\xi'}) | n(\underline{k}, \lambda) \rangle \quad (2.255)$$

Die Größe  $\underline{\mu}_{m0}(\xi')$  wird als Übergangsdipolmoment bezeichnet. Für den quantenmechanischen Verschiebungsdichteoperator ergibt sich nach (2.235) und (2.178)

$$\hat{\underline{d}}^\perp(\underline{r}) = i \sum_{\underline{k}, \lambda} \left( \frac{\hbar \epsilon_0 c k}{2V} \right)^{1/2} \left( \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)} e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} - \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \hat{a}_{\underline{k}}^{(\lambda)\dagger} e^{-i \underline{k} \cdot \underline{r}} \right) \quad . \quad (2.256)$$

Damit resultiert für das Matricelement (2.255)

$$H'_{ea}(\xi') = -i \left( \frac{n \hbar c k}{2 \epsilon_0 V} \right)^{1/2} \underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \cdot \underline{\mu}_{m0}(\xi') e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}_{\xi'}} \quad . \quad (2.257)$$

Die totale Übergangsrate ergibt sich aus der *golden rule* (2.250b) durch Summation über die Raten aller Moleküle

$$W_{a \rightarrow e} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \sum_{\xi} |H'_{ea}(\xi)|^2 \quad (2.258)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \rho \left( \frac{n \hbar c k}{2 \epsilon_0 V} \right) \sum_{\xi} |\underline{e}_{\underline{k}}^{(\lambda)} \cdot \underline{\mu}_{m0}(\xi)|^2 \quad . \quad (2.259)$$

Bei der Betrachtung einer großen Zahl  $N$  von zufällig im Raum orientierten Molekülen kann eine isotrope Mittelung [48] durchgeführt werden, wodurch sich in (2.259) die Summe über  $\xi$  vereinfacht zu  $\frac{1}{3} N |\underline{\mu}_{m0}|^2$ . Für die isotrop gemittelte Übergangsrate  $\langle W_{a \rightarrow e} \rangle$  resultiert somit

$$\langle W_{a \rightarrow e} \rangle = \frac{2\pi N}{3\hbar} \rho \frac{n \hbar c k}{2 \epsilon_0 V} |\underline{\mu}_{m0}(\xi)|^2 \quad . \quad (2.260)$$

Geht die Beschreibung über die Dipolnäherung hinaus, so enthält der Ausdruck (2.255) neben  $\underline{\mu}_{m0}$  weitere *Übergangsmomente*, wie z.B. das magnetische Dipolmoment oder das elektrische Quadrupolmoment, die ebenfalls zur Übergangsrate beitragen. Im Vergleich zu einem dipolerlaubten Übergang sind diese Beiträge i.d.R. jedoch um den Faktor  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  kleiner [43, 49, 48].

Im Rahmen der Multipolentwicklung wird für die molekulare Wellenfunktion zumeist von der adiabatischen Näherung (vgl. Kap. 2.3) Gebrauch gemacht. Das bedeutet, dass die Kopplung zwischen den Dynamiken von Strahlungsfeld und Teilchen sich in erster Näherung auf die Elektronen beschränkt und die Kernbewegung vernachlässigt wird. Zur Beschreibung vibronischer Spektren wird die Kernbewegung jedoch benötigt. Im folgenden Abschnitt wird eine Möglichkeit präsentiert, wie die Kernbewegung *a posteriori* wieder eingeführt werden kann.

### 2.7.4 Vibronische Übergangsmomente

Das Übergangsmoment (ÜM) zwischen zwei vibronischen Zuständen  $\Psi_a$  (Index  $a$  für Anfangszustand) und  $\Psi_e$  (Index  $e$  für Endzustand) ist in der elektrischen Dipolnäherung definiert als das Matricelement des totalen Dipoloperators  $\hat{\mu}$  mit diesen zwei Zuständen

$$\underline{M}_{ae} = \langle \Psi_a(\underline{Q}, \underline{q}) | \hat{\mu} | \Psi_e(\underline{Q}, \underline{q}) \rangle_{\underline{Q}, \underline{q}} . \quad (2.261)$$

$\Psi_a$  und  $\Psi_e$  sind die vollständigen (nicht-adiabatischen) WFn des Typs (2.2).  $\hat{\mu}$  lässt sich unterteilen in einen Dipoloperator für Elektronen und einen für Kerne

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}(\underline{q}) + \hat{\mu}(\underline{Q}) \quad (2.262)$$

$$= \sum_i -|e| \underline{q}_i + |e| \sum_K Z_K \underline{Q}_K . \quad (2.263)$$

Unter Verwendung einer adiabatischen Näherung (siehe Kap. 2.3, Gl. (2.16)) lässt sich jeder der o.g. Zustände als Produkt aus einer Kern-WF  $\chi_{nv}(\underline{Q})$  und einer Elektronen-WF  $\Phi_n(\underline{Q}, \underline{q})$  darstellen. Damit zerfällt das ÜM in zwei Terme:

$$\begin{aligned} \underline{M}_{a\lambda \rightarrow ev} = & \langle \Phi_a(\underline{Q}, \underline{q}) | \Phi_e(\underline{Q}, \underline{q}) \rangle_{\underline{q}} \langle \chi_{a\lambda}(\underline{Q}) | \hat{\mu}(\underline{Q}) | \chi_{ev}(\underline{Q}) \rangle_{\underline{Q}} \\ & + \underbrace{\langle \chi_{a\lambda}(\underline{Q}) | \langle \Phi_a(\underline{Q}, \underline{q}) | \hat{\mu}(\underline{q}) | \Phi_e(\underline{Q}, \underline{q}) \rangle_{\underline{q}} | \chi_{ev}(\underline{Q}) \rangle_{\underline{Q}}}_{\underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{Q})} . \end{aligned} \quad (2.264)$$

In (2.264) sind  $a$  und  $e$  nun Indices der elektronischen WFn. Der erste Term verschwindet wegen der Orthogonalität dieser WFn für  $a \neq e$  und trägt somit nur zu rein vibratorischen Übergängen bei. Das sich im zweiten Term befindliche elektronische ÜM  $\underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{Q})$  ist abhängig von der Kernanordnung. Eine Möglichkeit der Berücksichtigung dieser Abhängigkeit besteht in einer Taylorentwicklung des elektronischen

ÜM in die (dimensionsbehafteten) Normalkoordinaten an der Gleichgewichtsgeometrie  $\underline{q}_0^{(n)}$

$$\begin{aligned} \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{Q}) &= \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}_0^{(n)}) + \sum_K \left( \frac{\partial \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}^{(n)})}{\partial q_K^{(n)}} \right)_{\underline{q}_0^{(n)}} q_K^{(n)} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{K,L} \left( \frac{\partial^2 \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}^{(n)})}{\partial q_K^{(n)} \partial q_L^{(n)}} \right)_{\underline{q}_0^{(n)}} q_K^{(n)} q_L^{(n)} + \dots \end{aligned} \quad (2.265)$$

Dieser Ansatz ist formal analog zur Herzberg-Teller-Entwicklung der WF in (2.20) und ist daher auch als HT-Entwicklung des ÜM bezeichnet worden [50]. Einsetzen von (2.265) in (2.264) führt zu

$$\begin{aligned} \underline{M}_{a\lambda \rightarrow ev} &= \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}_0^{(n)}) \langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle_{\underline{q}^{(n)}} \\ &+ \sum_K \left( \frac{\partial \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}^{(n)})}{\partial q_K^{(n)}} \right)_{\underline{q}_0^{(n)}} \langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle_{\underline{q}^{(n)}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{K,L} \left( \frac{\partial^2 \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}^{(n)})}{\partial q_K^{(n)} \partial q_L^{(n)}} \right)_{\underline{q}_0^{(n)}} \langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} q_L^{(n)} | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle_{\underline{q}^{(n)}} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.266)$$

Die Entwicklung (2.266) wird rasch sehr aufwändig und daher üblicherweise in der niedrigst möglichen Ordnung abgebrochen, die für das vorliegende Problem noch eine brauchbare Näherung darstellt.

Vernachlässigung aller Terme bis auf den ersten führt zur sog. Condon–Näherung. Hierin wird das totale ÜM lediglich als Produkt eines von den Kernkoordinaten unabhängigen elektronischen ÜM und dem Überlappungsintegral der Kern-WFn  $\langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle_{\underline{q}^{(n)}}$  formuliert, dessen Quadrat den Franck-Condon(FC)-Faktor darstellt. Folglich ist in der Condon-Näherung die Übergangsintensität – da proportional zum Quadrat des ÜM (siehe (4.3)) – proportional zum FC-Faktor des Übergangs. Die Condon-Näherung kann bei starken, elektrisch dipol-erlaubten Übergängen verwendet werden. Werden die schwingungsaufgelösten Banden eines solchen Übergangs in ihrer Gesamtheit betrachtet (Progressionen), so gilt wegen der Orthonormalität der Kern-WFn und der Vollständigkeit  $\sum_v |\chi_{ev}\rangle \langle \chi_{ev}| = 1$  die Beziehung

$$|\underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}_0^{(n)})|^2 = \sum_v |\underline{M}_{a\lambda \rightarrow ev}|^2 \quad . \quad (2.267)$$

Berücksichtigung der höheren Terme in (2.266) wird als vibronische HT-Kopplung (erster, zweiter, ...  $n$ -ter Ordnung) bezeichnet [18].

**Symmetrierauswahlregeln** Auch wenn die HT-Entwicklung des ÜM in niedriger Ordnung abgebrochen wird, kann bei polyatomaren Molekülen die schwingungsaufgelöste Intensitätsberechnung eines elektronischen Übergangs noch einen erheblichen

Aufwand darstellen. Dies liegt an der Anzahl von insgesamt  $2 \cdot (3N - 6)$  Fundamentalmode für GZ und angeregten Zustand, aus deren Kombination sich eine größere Anzahl vibronischer Niveaus ergibt. Ferner müssen auch die (niedrigeren) Obertöne der Moden berücksichtigt werden. Der Aufwand lässt sich vermindern, indem Beiträge, die aus Symmetriegründen eine verschwindende Intensität liefern, vor der Berechnung der vibronischen Übergangsmomente identifiziert und eliminiert werden.

Im Folgenden werden die Symmetrierauswahlregeln für elektrisch-dipolinduzierte Übergänge diskutiert. Grundlage jeder Symmetrierauswahlregel ist, dass das Matrixelement  $\langle \Phi_a \chi_{a\lambda} | \hat{\mu} | \Phi_e \chi_{e,v} \rangle_{\underline{Q}, \underline{q}}$  eines nichtverschwindenden Übergangsmomentes invariant gegenüber Symmetrieeoperationen der Punktgruppe sein muss, der das Molekül angehört<sup>25</sup>. Dies ist der Fall, wenn das direkte Produkt der Darstellungen der einzelnen Komponenten des ÜM die totalsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma(\Phi_a) \times \Gamma(\chi_{a,\lambda}) \times \Gamma(\hat{\mu}) \times \Gamma(\Phi_e) \times \Gamma(\chi_{e,v}) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad . \quad (2.268)$$

Werden in der Entwicklung des ÜM in (2.266) die einzelnen Komponenten separat betrachtet, so können folgende Symmetrierauswahlregeln formuliert werden:

- Bei *Franck-Condon*-erlaubten Übergängen (oft kurz auch als *dipolerlaubt* bezeichnet) liefert der erste Term auf der rechten Seite von (2.266) den wesentlichen Beitrag zum ÜM. Damit das elektronische ÜM  $\underline{M}_{a \rightarrow e}(q_0^{(n)})$  ungleich Null ist, muss gelten

$$\Gamma(\underline{M}_{a \rightarrow e}(q_0^{(n)})) = \Gamma(\Phi_a) \times \Gamma(\hat{\mu}(q)) \times \Gamma(\Phi_e) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad , \quad (2.269)$$

wobei  $\Gamma(\hat{\mu}) = \Gamma((x, y, z)^T)$ . Ferner darf das Überlappintegral der Kern-WFn nicht verschwinden, so dass gelten muss

$$\Gamma(\chi_{a,\lambda}) \times \Gamma(\chi_{e,v}) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} \quad . \quad (2.270)$$

Die Schwingungsfunktionen  $\chi_{a,\lambda}$  und  $\chi_{e,v}$  sind in harmonischer Näherung Produktfunktionen  $\chi_{a,\underline{m}}$  bzw.  $\chi_{e,\underline{n}}$  von eindimensionalen Oszillatoren (s. Kap. 2.5.2.2), so dass ihre Symmetrieklasse aus dem direkten Produkt der irreduziblen Darstellungen (IRREP) der  $3N-6$  Oszillatoren hervorgeht. Für  $\chi_{a,\underline{m}}$  gilt beispielsweise:

$$\Gamma(\chi_{a,\underline{m}}) = \Gamma(\chi_{a,m_1}) \times \Gamma(\chi_{a,m_2}) \times \dots \times \Gamma(\chi_{a,m_{3N-6}}) \quad . \quad (2.271)$$

Alle 1D-Oszillatoren  $\chi_{a,m_i}$  mit einer geraden Quantenzahl  $m_i$  (insbesondere auch  $m_i = 0$ ) fallen unter die totalsymmetrische IRREP. Oszillatoren mit einer ungeraden Quantenzahl fallen unter dieselbe IRREP wie der zugehörige Normalmodenvektor. Bei einem dipolerlaubten Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand (GZ besitzt i.d.R. die totalsymmetrische IRREP der Punktgruppe) in einen vibronisch angeregten Endzustand sind daher nur solche Banden sichtbar, die beliebige Quantenzahlen in totalsymmetrischen Moden besitzen, aber nur gerade Quantenzahlen in nicht totalsymmetrischen Moden.

<sup>25</sup>Es wird hier davon ausgegangen, dass das Molekül im Anfangs- und Endzustand derselben Punktgruppe angehört. Ferner beschränkt sich die Diskussion auf nichtentartete Punktgruppen.

- Bei der Betrachtung des HT-Beitrags erster Ordnung (zweite Zeile in (2.266)) kann die partielle Ableitung der elektronischen ÜM und das Matrixelement der  $K$ -ten Normalkoordinate mit den Schwingungs-WFn separat betrachtet werden. Die Ableitung des ÜM  $(\partial \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}^{(n)}) / \partial q_K^{(n)})_{\underline{q}_0^{(n)}}$  verschwindet nur dann nicht, wenn die Normalmode  $q_K^{(n)}$  wie eine Komponente des Übergangsmomentes transformiert [51], d.h. wenn gilt

$$\Gamma(q_K^{(n)}) \times (\Gamma(\Phi_a) \times \Gamma(\underline{\mu}) \times \Gamma(\Phi_e)) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} . \quad (2.272)$$

Für ein nichtverschwindendes Matrixelement  $\langle \chi_{a,\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} | \chi_{e,\nu}(\underline{q}^{(n)}) \rangle_{\underline{q}^{(n)}}$  muss gelten

$$\Gamma(\chi_{a,\lambda}) \times \Gamma(q_K^{(n)}) \times \Gamma(\chi_{e,\nu}) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} . \quad (2.273)$$

Gln. (2.272) und (2.273) müssen simultan erfüllt sein, wenn der dipolverbotene Übergang  $|\Phi_a \chi_{a,\lambda}\rangle \rightarrow |\Phi_e \chi_{e,\nu}\rangle$  über HT-Kopplung erster Ordnung Intensität besitzen soll. Ein häufig auftretender Spezialfall ist der eines totalsymmetrischen Ausgangszustands  $|\Phi_a \chi_{a,\lambda}\rangle$  (trifft zumeist auf GZ zu). In diesem Fall ergibt sich aus der Kombination von (2.272) und (2.273) die Bedingung

$$\Gamma(\underline{\mu}) \times \Gamma(\Phi_e \chi_{e,\nu}) = \Gamma(\underline{\mu}) \times \Gamma(\Phi_e) \times \Gamma(\chi_{e,\nu}) \subseteq \Gamma_{\text{tot.sym.}} , \quad (2.274)$$

d.h. vibronische Banden können in erster Ordnung nur dann Intensität besitzen, wenn sie derselben IRREP angehören wie eine Komponente des Dipoloperators.

- Entsprechende Auswahlregeln können für die höheren HT-Beiträge formuliert werden.

Die HT-Entwicklung des ÜM (2.266) ist in Bezug auf ihr Konvergenzverhalten ebenso problematisch wie die HT-Entwicklung der WF (vgl. Anmerkung auf S.9). Aus diesem Grund wurde zur Berechnung von Ableitungen des ÜM die *floating orbital* Entwicklung verwendet [52, 53, 54, 50], bei der die atomaren Basisfunktionen bei Auslenkungen der Kerne mitbewegt werden. Die MO- und CI-Koeffizienten werden dagegen nur einmal an der Gleichgewichtsgeometrie  $\underline{Q}_0$  optimiert und bleiben bei Auslenkungen unverändert. Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass die Orthogonalität der elektronischen WFn verloren geht. In frühen Implementationen wurden diese Abweichungen vernachlässigt. Später wurde jedoch von Kind [50] darauf hingewiesen, dass die Abweichungen nicht klein sind und somit nicht vernachlässigt werden sollten.

### 2.7.4.1 Beziehung des Übergangsmomentes zu Messgrößen

Bei vielen Messungen sind die einzelnen (ro-)vibronischen Niveaus eines elektronischen Übergangs nicht aufgelöst, so dass eine breite Bande beobachtet wird. Eine wesentliche spektroskopische Messgröße ist die *totale Intensität*  $\mathcal{A}$  eines Übergangs zwischen zwei elektronischen Zuständen  $a$  und  $e$ . Sie ist definiert als das Integral des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  über den Frequenzbereich, über den sich der Übergang im Spektrum erstreckt:

$$\mathcal{A} = \int \alpha(\nu) d\nu = c \int \alpha d\tilde{\nu} \quad . \quad (2.275)$$

Wird eine isotrope Probe und nichtpolarisiertes Licht verwendet, so besteht die folgende Beziehung zum elektronischen Übergangsmoment

$$\mathcal{A} = \frac{2\pi^2 N_A}{3\epsilon_0 h c} \cdot \nu_{ae} |\langle a | \hat{\mu} | e \rangle|^2 \quad (2.276)$$

$$h = 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s} ; N_A = 6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8.854188 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} ; c = 2.997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad .$$

Dabei ist  $\nu_{ae}$  die Übergangsfrequenz (Einheit:  $\text{s}^{-1}$ ) und  $\langle a | \hat{\mu} | e \rangle = \underline{M}_{a \rightarrow e}(\underline{q}_0^{(n)})$  das elektronische Übergangsmoment (ÜM) gemäß Gl.(2.261) (Einheit:  $\text{C m}$ ).

In der Elektronenspektroskopie wird als Intensitätsmaß häufig die Oszillatorstärke eines Übergangs verwendet, die definiert ist als [22, 55]

$$f = \frac{4m_e c \epsilon_0}{N_A e^2} \mathcal{A} \quad (2.277)$$

$$m_e = 9.109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg} , e = 1.6021892 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad .$$

Somit besteht zwischen Oszillatorstärke und Übergangsmoment die Beziehung

$$f^{ae} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h e^2} \cdot \nu_{ae} |\langle a | \hat{\mu} | e \rangle|^2 \quad . \quad (2.278)$$

Die Oszillatorstärke ist eine dimensionslose Größe. In der Praxis wird in vielen Fällen statt der Frequenz die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{ae}$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  verwendet. Weiterhin wird das ÜM oft in Einheiten von  $\text{e} \cdot \text{\AA}$  angegeben. Mit diesen Größen ergibt sich für die Oszillatorstärke:

$$f^{ae} = 1.0847318 \cdot 10^{-5} \cdot \tilde{\nu}_{ae} [\text{cm}^{-1}] \cdot \underbrace{|\langle a | \hat{\mu} | e \rangle|^2}_{\text{in } [\text{e} \cdot \text{\AA}]} \quad . \quad (2.279)$$

In der Praxis werden für starke elektrisch-dipolerlaubte Übergänge Oszillatorstärken um eins gefunden. Für dipolverbotene Übergänge gilt  $f \ll 1$ . Werden in organischen

Molekülen die Übergänge durch Spin-Bahnkopplung, magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupol-WW vermittelt, so liegt  $f$  oft in der Größenordnung um  $10^{-5}$  [22].

Auch zur Beschreibung der Intensität einzelner vibronischer Banden wird häufig die Oszillatorstärke als Maß angegeben, wobei in (2.279) dann das nach (2.266) berechnete, vibronische Übergangsmoment verwendet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von *hot bands* kann unter der Annahme berechnet werden, dass die Population eines Ensembles von Molekülen in den verschiedenen Vibrationsniveaus des Anfangszustands einer Boltzmann-Verteilung gehorcht [51]. Die Oszillatorstärke eines vibronischen Übergangs berechnet sich somit nach

$$f^{a,\underline{m} \rightarrow e,\underline{n}} = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \nu_{ae} |\underline{M}_{a,\underline{m} \rightarrow e,\underline{n}}|^2, \quad (2.280)$$

wobei  $\Delta E$  die Differenz zwischen der Energie des Anfangszustands ohne Schwingungsquanten  $E_{a,0}$  und des Anfangszustands mit den entsprechenden Schwingungsquanten  $E_{a,\underline{m}}$  ist. Sind  $m_i$  die einzelnen Komponenten des Vektors  $\underline{m}$  der Quantenzahlen der Grundzustandsmoden (vgl. (2.82)), so kann die Energiedifferenz in  $\text{cm}^{-1}$  ausgedrückt werden als

$$\Delta E[\text{cm}^{-1}] = \sum_{i=1}^{3N-6} m_i \tilde{\nu}_i[\text{cm}^{-1}] \quad . \quad (2.281)$$





## Kapitel 3

# Quantenchemische Verfahren zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände

“Here is your book, the one your thousands of letters have asked us to publish. It has taken us years to do, checking and rechecking countless recipes to bring you only the best, only the interesting, only the perfect. Now we can say, without a shadow of a doubt, that every single one of them, if you follow the directions to the letter, will work for you exactly as well as it did for us, even if you have never cooked before”  
–McCall’s Cookbook (1963) in: D.E. Knuth, *The Art Of Computer Programming*.

### 3.1 Das MCSCF- und das CASSCF-Verfahren

Bei der *Multi-configuration-selfconsistent-field* (MCSCF)–Methode [56, 57, 58, 59] wird ein effektives 1-Teilchenpotential variational bis zur Selbstkonsistenz für eine Mehrdeterminanten-WF

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle = c_0 \Psi_0 + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{rsab} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3.1)$$

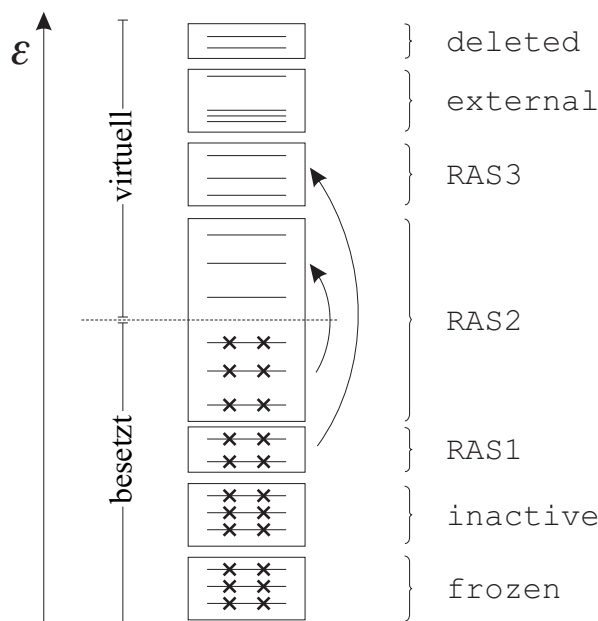
optimiert. Die N-Teilchenfunktionen  $|m\rangle$  sind üblicherweise Slaterdeterminanten aus einem Satz von orthogonalen MOs  $\{\phi_i\}$ . Das MCSCF–Verfahren lässt sich somit als Kombination von HF– und CI–Methode auffassen, bei der die MO– und die CI–Koeffizienten *simultan* optimiert werden. In aller Regel umfasst die CI-Entwicklung beim MCSCF-Verfahren nur eine Teilmenge aller möglichen Slaterdeterminanten (in (3.1) symbolisiert  $\Psi_0$  die Grundzustandsdeterminante,  $\Psi_a^r$  Einfachanregungen,  $\Psi_{ab}^{rs}$  Zweifachanregungen, usw.). Ein *Full CI* (FCI) ist aufgrund des Aufwands zumeist nicht möglich. Außerdem ist die FCI-Energie invariant bezüglich orthogonaler Transformationen der MOs [56], so dass der Mehraufwand einer Variation der MO-Koeffizienten nicht gerechtfertigt wäre. Eine Möglichkeit der Beschränkung der CI-Expansion wird durch das Konzept des *aktiven Raums* (*Active Space*, AS) [60] realisiert. Aus einer HF-Rechnung werden besetzte und virtuelle MOs erhalten<sup>1</sup>. Aus den besetzten MOs wird die Slaterdeterminante  $|0\rangle$  des HF-Grundzustands konstruiert. Der AS ist als eine Untermenge aller MOs definiert

$$\text{AS} \subseteq (\{\phi_{\text{bes}}\} \cup \{\phi_{\text{virt}}\}) \quad (3.2)$$

und enthält wenigstens ein besetztes und ein virtuelles MO. MOs innerhalb des AS werden als *aktiv* bezeichnet. Es werden nur diejenigen Slaterdeterminanten für die CI-Expansion herangezogen, die sich aus  $|0\rangle$  durch Vertauschungen von aktiven MOs konstruieren lassen. Dieses Schema lässt sich weiter verfeinern. So können in dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten MCSCF Programm (RASSCF aus dem MOLCAS-Paket [61, 62, 63]) sieben verschiedene Unterräume spezifiziert werden (Abb.3.1). *frozen*–MOs sind stets doppelt besetzt, d.h. in jeder Determinante  $|m\rangle$  in (3.1) befinden sich diese doppelt besetzten MOs. Darüber hinaus werden ihre MO-Koeffizienten in der MCSCF-Prozedur nicht geändert. Der *deleted*–Raum ist das Analogon des *frozen*–Raums bei den virtuellen MOs: MOs aus diesem Raum sind stets unbesetzt (bzw. doppelt mit Elektronen-*Löchern* besetzt) und ihre MO-Koeffizienten werden in der MCSCF-Prozedur nicht geändert<sup>2</sup>. Im *inactive*–Raum bleiben die MOs doppelt besetzt, doch werden ihre MO-Koeffizienten während der MCSCF-Prozedur

<sup>1</sup>Da die MOs im Verlauf der MCSCF-Prozedur variiert werden, ist es nicht zwingend erforderlich, HF-MOs als Ausgangspunkt für MCSCF wählen. Die HF-MOs stellen jedoch zumeist eine brauchbare erste Näherung dar und haben sich bei der qualitativen Interpretation der Elektronenstruktur als wertvolle Hilfe etabliert.

<sup>2</sup>Das “Löschen” von MOs kann dazu benutzt werden, um unerwünschte Anregungen näherungsweise aus dem Variationsraum zu entfernen.



**Abb. 3.1:** Definition der sieben MO-Räume des RASSCF Programms (exemplarisch).

optimiert. Das dem *inactive*-Raum entsprechende Analogon für virtuelle MOs stellt der *external*-Raum (auch sekundärer Raum genannt) dar, in dem die MO-Koeffizienten ebenfalls variiert werden, aber die MOs unbesetzt bleiben. Der AS wird im RASSCF-Programm in die drei Teilräume RAS1, RAS2 und RAS3 untergliedert. Innerhalb von RAS1 wird eine begrenzte Zahl von Löchern gestattet, z.B. bis zu zwei Löcher bei SD-MCSCF. Analog wird in RAS3 die entsprechende Zahl an Elektronen, z.B. zwei bei SD-MCSCF, gestattet. Innerhalb von RAS2 werden alle möglichen Elektronen-Loch-Kombinationen (unter der Einschränkung des Erhalts der Elektronenzahl) erzeugt. Dies entspricht einem FCI im RAS2-Raum und wird auch als *full class CI* bezeichnet [64]. Von allen MOs, die sich in RAS-Räumen befinden, werden die MO-Koeffizienten in der MCSCF-Prozedur optimiert. Das *complete active space self consistent field* (CASSCF)-Verfahren [58] stellt einen Spezialfall des MCSCF-Verfahrens dar, bei dem die Räume RAS1 und RAS3 leer sind, d.h. keine MOs enthalten. Hieraus ergeben sich einige konzeptionelle Vereinfachungen der MCSCF-Prozedur (s. u.). Im Idealfall umfasst der AS sämtliche Orbitale, die notwendig sind, um eine qualitativ richtige MCSCF-WF zu erzeugen, d.h. mindestens sämtliche statischen Korrelationseffekte sollten mit der WF erfasst werden können. Weitere Aspekte der AS-Wahl werden in Abschnitt 3.1.1 diskutiert. Auch das HF-Verfahren kann als ein Spezialfall von MCSCF angesehen werden. In diesem Fall bleiben die Räume RAS1, RAS2 und RAS3 unbesetzt.

Es ist offensichtlich, dass das MCSCF Verfahren gegenüber der sequentiellen Ausführung einer HF und einer CI-Rechnung aufwändiger ist, da ein größerer Satz von Variationsparametern gleichzeitig zu optimieren ist und diese Parameter darüber hin-

aus z.T. Redundanzen (s. u.) aufweisen. Ferner erweist sich das Verfahren in der Praxis als numerisch wesentlich anspruchsvoller, da sich im Variationsraum im Vergleich zu HF i.d.R. eine weitaus größere Anzahl lokaler Minima und Sattelpunkte befindet. Anschaulich ist das dadurch verständlich, dass mit MCSCF zumeist offenschalige Systeme behandelt werden, die energetisch dicht beieinanderliegende, teilbesetzte MOs aufweisen können. Bei der sequentiellen HF+CI-Prozedur sind Konvergenzprobleme auf die inhärent nichtlineare HFSCF Prozedur beschränkt. Die MO-Koeffizienten und -Energien werden hier nur einmal bestimmt und im nachfolgenden CI-Teil stets konstant gehalten. Somit bleibt die lineare Variation der CI-Koeffizienten (meist ein deutlich größerer Satz, als der Satz der MO-Koeffizienten) von allen Konvergenzproblemen unberührt. Demgegenüber kann eine geringfügige Variation zweier MOs in der MCSCF Prozedur die energetische Reihenfolge ihrer Orbitalenergien vertauschen, was im HF-Bild (Aufbauprinzip!) eine andere WF (ggf. andere Symmetrie oder/und andere Multiplizität) zur Folge hat. Obwohl in der MCSCF Prozedur durch Symmetrierestriktion und Spinadaptation die Konvergenz auf eine bezüglich Raumsymmetrie und Spinmultiplizität korrekte WF gewährleistet werden kann, verbleibt in der Praxis häufig noch eine größere Menge energetisch fast entarteter Mehrdeterminanten-WFn mit deutlich unterschiedlichen CI-Koeffizienten, die nach (Single-Root-)Optimierung der MO-Koeffizienten den jeweils niedrigsten Energieeigenwert der Menge einnehmen. Da MO- und CI-Koeffizienten miteinander gekoppelt sind, treten jetzt verschiedene lokale Minima und ihnen zwischengelagerte Sattelpunkte auch im Raum der CI-Koeffizienten auf. Der Konvergenz auf einen Sattelpunkt wird durch die Berechnung der zweiten Ableitungen bezüglich der Parametervariation begegnet – ein Mehraufwand, der bei herkömmlichen HF-Rechnungen zumeist nicht erforderlich ist. Die Optimierung in das richtige lokale (globale) Minimum muss i.d.R. durch Vorgabe einer geeigneten Startwellenfunktion eingeleitet werden.

Eine kompakte Darstellung der MCSCF-Theorie lässt sich durch Verwendung des Formalismus der Zweiten Quantisierung, Exponentialoperatoren und Dichtematrizen erreichen [57]. Gegeben sei ein Satz orthonormaler Spinorbitale  $\chi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 2n$ ), die in fester Reihenfolge gehalten werden. (In der Regel sind dies besetzte und virtuelle MOs aus einer HF-Rechnung in der aufsteigenden Reihenfolge ihrer MO-Energien und – bei gleichem Raumteil –  $\alpha$  vor  $\beta$ -Spinorbitalen.) Aus einer  $N$ -teiligen Teilmenge dieser MOs lassen sich  $2n$  über  $N$  antisymmetrisierte Produktfunktionen  $|m\rangle$  ( $N$ -Teilchen-Slaterdeterminanten) bilden, von denen jede einzelne eindeutig mittels eines *occupation number vectors* (ONV) der Form

$$|m_1, m_2, \dots, m_{2n}\rangle \quad (3.3)$$

repräsentiert werden kann. Dabei ist  $m_i$  die Besetzungszahl (Wert 0 oder 1) des in der Reihe an  $i$ -ter Position befindlichen Spin-MOs. Ein spezieller ONV ist  $|0_1, 0_2, \dots, 0_{2n}\rangle$ , der als *vacuum-state*  $|\rangle$  bezeichnet wird. Der durch die ONVs aufgespannte Vektorraum wird als *Fockspace* bezeichnet. Auf diesem sind der Vernichteroperator  $\hat{a}_i$  und

der Erzeugeroperator  $\hat{a}_i^\dagger$  definiert

$$\hat{a}_i|m_1, \dots, m_i \dots m_{2n}\rangle = m_i(-1)^{p_i}|m_1, \dots, 0_i \dots m_{2n}\rangle \quad (3.4)$$

$$\hat{a}_i^\dagger|m_1, \dots, m_i \dots m_{2n}\rangle = (1 - m_i)(-1)^{p_i}|m_1, \dots, 1_i \dots m_{2n}\rangle, \quad (3.5)$$

wobei  $p_i = \sum_{j=1}^{i-1} m_j$ .

Erzeuger und Vernichter erfüllen die folgenden Antikommutatorrelationen:

$$\hat{a}_i\hat{a}_j + \hat{a}_j\hat{a}_i = 0 \quad (3.6)$$

$$\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_i^\dagger = 0 \quad (3.7)$$

$$\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j + \hat{a}_j\hat{a}_i^\dagger = \delta_{ij} \quad (3.8)$$

Aus  $\hat{a}_i$  und  $\hat{a}_i^\dagger$  setzt sich der für die Standard-MCSCF-Theorie (*restricted* WFn und spinunabhängiger Hamiltonoperator) bedeutsame *spingemittelte Anregungsoperator*  $\hat{E}_{ab}$  zusammen

$$\hat{E}_{ab} = \sum_{\rho} \hat{a}_{a\rho}^\dagger \hat{a}_{b\rho} = (\hat{a}_{a\alpha}^\dagger \hat{a}_{b\alpha} + \hat{a}_{a\beta}^\dagger \hat{a}_{b\beta}). \quad (3.9)$$

Hierin bezeichnen  $a$  und  $b$  Indizes der  $n$  Raumorbitale  $\phi$ , die mit den Spin-MO-Indizes  $i$  über die einfache Indextransformation  $a = \text{INT}(i/2 + 0.5)$  zusammenhängen, und  $\rho$  bezeichnet die Spinvariable mit den beiden möglichen Werten  $\alpha$  und  $\beta$ . Anwendung von  $\hat{E}_{ab}$  auf eine Slaterdeterminante<sup>3</sup> bewirkt eine spinadaptierte Anregung von MO  $\phi_b$  nach MO  $\phi_a$  [65], d.h. bei Anwendung auf eine CSF<sup>4</sup> werden deren Eigenwerte mit den Spinoperatoren  $\hat{S}_z$  und  $\hat{S}^2$  nicht geändert. Anwendung auf eine Slaterdeterminante, in der MO  $\phi_b$  nicht enthalten ist, oder in der  $\phi_a$  bereits doppelt besetzt ist, ergibt Null. Eine Reihe weiterer Eigenschaften von  $\hat{E}_{ab}$  werden in [57] beschrieben.

Der Fockoperator  $\hat{F}$  lässt sich nun definieren [66] als<sup>5</sup>

$$\hat{F} = \sum_{a,b} F_{ab} \hat{E}_{ab} \quad (3.10)$$

$$\text{mit} \quad F_{ab} = \langle \phi_a(r_1) | \hat{F}(r_1) | \phi_b(r_1) \rangle \quad (3.11)$$

Die Integration in (3.11) erfolgt lediglich über die Raumkoordinate  $r_1$ . Die Spinauswahlregel wird über die Definition von  $\hat{E}_{ab}$  in (3.9) gewährleistet. Matricelemente von  $\hat{F}$  zwischen zwei Slaterdeterminanten  $|m\rangle$  und  $|n\rangle$  berechnen sich nach

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \sum_{a,b} F_{ab} \langle m | \hat{E}_{ab} | n \rangle. \quad (3.12)$$

<sup>3</sup>Exakt formuliert wirkt  $\hat{E}_{ab}$  auf einen ONV, nicht auf eine Slaterdeterminante. Jedem ONV entspricht jedoch genau eine Slaterdeterminante. Im Folgenden werden daher die Begriffe synonym verwendet.

<sup>4</sup>CSF ist das Akronym für *configuration state function*. Eine CSF ist eine symmetrie- und spinadaptierte Linearkombination von Slaterdeterminanten (Eigenfunktion zu  $\hat{S}_z$  und  $\hat{S}^2$ ).

<sup>5</sup>Hier und im Folgenden werden bei der Präsentation der Gleichungen stets Raumorbitale  $\phi_a$  angenommen. Für Spinorbitale  $\chi_i$  gelten die Gleichungen ganz entsprechend, außer dass hier die Summation über die Spinvariable mittels  $\hat{E}_{ab}$  entfällt, also z.B. für Gl.(3.10):  $\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ .

Wird die Größe  $D_{ab}^{mn} = \langle m | \hat{E}_{ab} | n \rangle$  definiert, so geht (3.12) über in

$$\langle m | \hat{F} | n \rangle = \sum_{a,b} F_{ab} D_{ab}^{mn}. \quad (3.13)$$

Die  $D_{ab}^{mn}$  werden als Eielektronenkopplungskoeffizienten bezeichnet. Sie können Werte von -1, 0, 1 oder 2 annehmen. (Dies gilt für die Definition in Raumorbitalen, bei Verwendung von Spinorbitalen sind Werte von 0 und 1 möglich.) Für  $m = n$  hat die Matrix aus  $D_{ab}^{mn}$  Diagonalgestalt, wobei das Diagonalelement  $D_{aa}^{mm}$  der Besetzungszahl von MO  $\phi_a$  entspricht. In allen anderen Fällen ist  $D_{ab}^{mn} = 0$ . Für eine CI-WF der Form (3.1) kann damit die diskretisierte <sup>6</sup> *reduzierte Dichtematrix erster Ordnung*  $\underline{\underline{D}}$  definiert werden:

$$D_{ab} = \langle \Psi | \hat{E}_{ab} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n D_{ab}^{mn}. \quad (3.14)$$

$D_{ab}$  ist in dieser Definition sowohl von den Besetzungszahlen der MOs als auch von den CI-Koeffizienten abhängig, nicht jedoch von den MO-Koeffizienten.

Zweielektronenoperatoren  $\hat{G}$ , wie der elektronische Wechselwirkungsterm  $1/r_{12}$ , werden im Formalismus der Zweiten Quantisierung dargestellt durch <sup>7</sup>

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} g_{abcd} \hat{E}_{ab,cd} \quad (3.15)$$

$$\text{mit } g_{abcd} = \langle \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) | \hat{G}(r_1, r_2) | \phi_c(r_1) \phi_d(r_2) \rangle \quad (3.16)$$

$$\text{und } E_{ab,cd} = \sum_p \hat{a}_{cp}^\dagger \hat{E}_{ab} \hat{a}_{dp} = \hat{E}_{ab} \hat{E}_{cd} - \delta_{bc} \hat{E}_{ad}. \quad (3.17)$$

Gleichung (3.17) ist die Definition des sog. 2-Teilchen-Anregungsoperators [67] (vgl. Gl.(3.9)). Für Matricelemente zwischen Slaterdeterminanten wird daher

$$\langle m | \hat{G} | n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} g_{abcd} \langle m | \hat{E}_{ab,cd} | n \rangle = \sum_{a,b,c,d} g_{abcd} P_{abcd}^{mn} \quad (3.18)$$

erhalten, wobei die sog. Zweielektronenkopplungskoeffizienten  $P_{abcd}^{mn} = \frac{1}{2} \langle m | \hat{E}_{ab,cd} | n \rangle$  definiert wurden. Bezüglich Eigenschaften von  $P_{abcd}^{mn}$  siehe [57, 66]. Mit Hilfe von  $P_{abcd}^{mn}$  lässt sich die diskretisierte *reduzierte Dichtematrix zweiter Ordnung*  $P_{abcd}$  definieren:

$$P_{abcd} = \sum_{m,n} c_m^* c_n P_{abcd}^{mn}. \quad (3.19)$$

<sup>6</sup>In ihrer allgemeinen Definition ist die reduzierte Dichtematrix erster Ordnung eine kontinuierliche Größe, die sich aus der exakten WF  $\Phi$  des Systems berechnet nach:  $\gamma_1(x, x') = N \int \Phi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot \Phi(x'_1, x'_2, \dots, x'_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N$ .

<sup>7</sup>Für Spinorbitale lautet der (3.15) entsprechende Ausdruck  $\hat{G} = \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j$  mit  $g_{ijkl} = \langle \phi_i^*(x_1) \phi_k^*(x_2) | \hat{G}(x_1, x_2) | \phi_j(x_1) \phi_l(x_2) \rangle$ .

Mit den obigen Definitionen lässt sich der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  in Zweiter Quantisierung für ein Mehrelektronensystem spezifizieren:

$$\hat{H} = \sum_{a,b} h_{ab} \hat{E}_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} g_{abcd} \hat{E}_{ab,cd} \quad . \quad (3.20)$$

Hierin bezeichnen  $h_{ab}$  entsprechend (HF-Roothaan-Hcore) die Einelektronenintegrale. Damit ergibt sich für den Energieerwartungswert einer Mehrdeterminanten-WF des Typs (3.1):

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{a,b} h_{ab} D_{ab} + \sum_{a,b,c,d} g_{abcd} P_{abcd} \quad . \quad (3.21)$$

In den Dichtematrizen  $\underline{D}$  und  $\underline{P}$  sind die Informationen über die Mehrteilchenbasis enthalten (CI-Koeffizienten, verwendete Konfigurationen (via Besetzungszahlen)), die Matrizen der Ein- und Zweielektronenintegrale  $\underline{h}$  und  $\underline{g}$  beinhalten dagegen Informationen über die Einteilchenbasis (MO-Koeffizienten). Gleichung (3.21) stellt im Prinzip den zu minimierenden Ausdruck im MCSCF-Formalismus dar. Für die Optimierung werden jedoch Ableitungen bezüglich der Variationsparameter (MO- und CI-Koeffizienten) benötigt, die einfacher aus einer alternativen Darstellung von (3.21) erhalten werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Da die Orthonormalität der in der MCSCF-Prozedur als Startparameter verwendeten Ein- und Mehrteilchenbasen bei der Optimierung vorzugsweise beizubehalten ist, empfehlen sich unitäre Transformationen zu deren Variation. Beliebige unitäre MO-Transformationen (“MO-Rotationen”) können mit Hilfe des Exponentialoperators  $\exp(\hat{T}) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \hat{T}^j$  realisiert werden, wobei

$$\hat{T} = \sum_{a,b} T_{ab} \hat{E}_{ab} \stackrel{(a)}{=} \sum_{a>b} T_{ab} (\hat{E}_{ab} - \hat{E}_{ba}) = \sum_{a>b} T_{ab} E_{ab}^- \quad (3.22)$$

ein antihermitischer Operator<sup>8</sup> ist. Die nichtredundanten Elemente  $T_{ab}$  stellen die Variationsparameter dar, die anstatt in einer Matrix  $\underline{T}$  der Bequemlichkeit halber zuweilen auch in einem Spaltenvektor  $\underline{T}$  gesammelt werden. Der Einfluss von MO-Rotationen auf Slaterdeterminanten  $|m\rangle$  bzw. Mehrdeterminanten-WFn  $|\Psi\rangle$  lässt sich somit formulieren als<sup>9</sup>:

$$|m'\rangle = \exp(\hat{T}) |m\rangle \quad (3.26)$$

$$\text{bzw.} \quad |\Psi'\rangle = \exp(\hat{T}) |\Psi\rangle \quad (3.27)$$

<sup>8</sup> Antihermitische Operatoren genügen der Bedingung  $\hat{T}^\dagger = -\hat{T}$ . In der Praxis werden zumeist nur reelle MO-Koeffizienten verwendet, so dass  $T_{ab}$  ein Element einer reellen, antisymmetrischen (SO(n)-) Matrix  $\underline{T}$  ist. Die Vereinfachungen in (3.22) hinter (a) ergeben sich aufgrund der Antisymmetrieeigenschaften von  $\underline{T}$ .

<sup>9</sup> Der Beweis, dass mit  $\exp(\hat{T})$  tatsächlich MO-Transformationen vollzogen werden können, impliziert eine Reihe von Schritten, die einfacher aus der Formulierung in Spin-MOs hervorgehen und die in [57] präsentiert werden. Bedauerlicherweise sind in dieser Ableitung einige Inkonsistenzen enthalten. Hier soll daher der Lösungsweg kurz angedeutet werden. Die Transformation einzelner Spin-MOs aus Basis  $\{\phi\}$  in die Basis  $\{\phi'\}$  mit einer unitären Matrix  $\underline{U}$  wird in Zweiter Quantisierung beschrieben



In analoger Weise werden Variationen der CI-Koeffizienten durchgeführt. Sei  $\Psi_0$  eine zu variierende Mehrteilchen-WF der Form (3.1) aus  $m$  Determinanten, so existiert ein Satz  $\{\Psi_K\}$  von  $m - 1$  weiteren, orthonormalen CI-WFn (Index  $K$  für *Komplementärraum*). Unter Beibehaltung der Orthonormalität können Transformationen (“CI-Rotationen”) zwischen den CI-WFn<sup>10</sup> mit Hilfe des Exponentialoperators  $\exp(\hat{S})$  realisiert werden, wobei

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|\Psi_K\rangle \langle \Psi_0| - |\Psi_0\rangle \langle \Psi_K|) \quad (3.28)$$

und  $S_{K0}$  die Elemente einer antihermiteschen, auf dem  $m$ -dimensionalen Zustandsraum operierenden Matrix  $\underline{S}$  sind. Analog zu den MO-Parametern können die nichtredundanten CI-Variationsparameter  $S_{K0}$  auch als Vektor  $\underline{S}$  geschrieben werden. Somit geht die variierte CI-WF  $\Psi'_0$  aus ihrer Ausgangs-WF hervor durch

$$|\Psi'_0\rangle = \exp(\hat{S}) |\Psi_0\rangle \quad (3.29)$$

$$= \cos(\theta) |\Psi_0\rangle + \frac{1}{\theta} \sin(\theta) \sum_{K \neq 0} S_{K0} |\Psi_K\rangle \quad \text{mit} \quad \theta = \sqrt{\sum_{K \neq 0} S_{K0}^2}. \quad (3.30)$$

Der Rotationswinkel  $\theta$  gibt an, in welchem Ausmaß der Ausgangs-WF Anteile der Komplementärzustände beigemischt werden. Transformationen von MCSCF-WFn stellen eine Kombination der in Gln.(3.27) und (3.29) präsentierten MO- und CI-Rotationen dar:

$$|\Psi'_0\rangle = \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) |\Psi_0\rangle \quad . \quad (3.31)$$

durch:

$$\hat{a}'_i = \sum_j \hat{a}_j^\dagger U_{ji} \stackrel{(a)}{=} \sum_j \hat{a}_j^\dagger \{ \exp(\hat{T}) \}_{ji} \stackrel{(b)}{=} \exp(\hat{T}) \hat{a}_i^\dagger \exp(-\hat{T}) \quad (3.23)$$

$$\text{bzw. } \hat{a}'_i = \sum_j \hat{a}_j U_{ij}^* \stackrel{(a)}{=} \sum_j \hat{a}_j \{ \exp(-\hat{T}) \}_{ji} \stackrel{(b)}{=} \exp(-\hat{T}) \hat{a}_i \exp(\hat{T}) \quad . \quad (3.24)$$

Die Gültigkeit der Gleichheit (a) ergibt sich nach Ähnlichkeitstransformation von  $\underline{U}$  in Diagonalgestalt, dem Gleichsetzen der komplexwertigen Diagonalelemente mit  $\exp(it_i)$  ( $t_i$ =reelle Zahl) und nachfolgender Rücktransformation [68]. Die Gültigkeit der Gleichheit (b) folgt aus der Baker-Campbell-Hausdorff-(BCH)-Entwicklung (Taylorentwicklung der Exponentialausdrücke zu beiden Seiten des rechten Gleichungsteils). Aus (3.23) folgt für die Transformation von Slaterdeterminanten  $|m\rangle$

$$|m'\rangle = \hat{a}'_i^\dagger \hat{a}'_j^\dagger \hat{a}'_k^\dagger \dots | \rangle = e^{\hat{T}} \hat{a}_i^\dagger e^{-\hat{T}} e^{\hat{T}} \hat{a}_j^\dagger e^{-\hat{T}} e^{\hat{T}} \hat{a}_k^\dagger e^{-\hat{T}} \dots | \rangle = e^{\hat{T}} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \dots | \rangle = e^{\hat{T}} |m\rangle \quad . \quad (3.25)$$

<sup>10</sup>Die Verwendung der Zustände (CI-Eigenvektoren) als Basis der CI-Expansion in (3.28) ist aufgrund ihrer Orthogonalität bequem für die formale Ableitung der MCSCF-Gleichungen, aber wegen der Größe der CI-Matrix ( $m^2$ -Aufwand bei Transformation der CSFs in Zustände!) für praktische Zwecke i.d.R. nicht zu gebrauchen. Hier wird der Komplementärraum zumeist in der Basis von CSFs oder einfachen Slaterdeterminanten ausgedrückt – unter Inkaufnahme einer übervollständigen (da  $\Psi_0$  enthaltenden), nicht-orthonormierten Mehrteilchenbasis.



Wegen  $[\exp \hat{T}, \exp \hat{S}] \neq 0$  ist die Reihenfolge von MO- und CI-Rotationen nicht beliebig. Damit ergibt sich für den Energieerwartungswert der MCSCF-WF

$$E(\underline{T}, \underline{S}) = \langle \Psi_0 | \exp(-\hat{S}) \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) \exp(\hat{S}) | \Psi_0 \rangle \quad (3.32)$$

Aufgabe ist es nun, durch Variation von  $\underline{T}$  und  $\underline{S}$  das Minimum des Energiefunktional (3.32) zu finden. Die hierzu erforderlichen partiellen Ableitungen des Energieausdrucks in verschiedene Ordnungen bezüglich der Parametervariation gehen aus einer BCH-Entwicklung der Exponentialoperatoren hervor:

$$\begin{aligned} E(\underline{T}, \underline{S}) = & \overbrace{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}^{E_0} + \overbrace{\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}] | \Psi_0 \rangle}^{\underline{T}^\dagger \cdot \text{MO-Grad.}} + \overbrace{\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle}^{\underline{S}^\dagger \cdot \text{CI-Grad.}} + \overbrace{\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] | \Psi_0 \rangle}^{\underline{T}^\dagger \cdot \text{MO-Hessian} \cdot \underline{T}} \\ & + \overbrace{\langle \Psi_0 | \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] | \Psi_0 \rangle}^{\underline{S}^\dagger \cdot \text{CI-Hessian} \cdot \underline{S}} + \overbrace{\langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{S}] | \Psi_0 \rangle}^{\underline{T}^\dagger \cdot \text{MO-CI-Kopplung} \cdot \underline{S}} + \dots \end{aligned} \quad (3.33)$$

Die Entwicklung in (3.33) zeigt alle Terme bis zur zweiten Ordnung an. Dies sind i.d.R. die notwendigen und hinreichenden Terme, um in der MCSCF-Prozedur Konvergenz zu gewährleisten. Terme höherer Ordnung können notwendig werden für Optimierungen, die ihren Ausgangspunkt fernab vom Minimum besitzen und in Fällen, in denen näherungsweise Redundanzen im Parametersatz existieren [69]. Würden Terme bis zu unendlicher Ordnung berücksichtigt, so könnte die MCSCF-Prozedur stets in *einem* Schritt zur Konvergenz gebracht werden. Zunehmende Beschränkung von (3.33) auf Ableitungen niedrigerer Ordnung macht i.A. eine zunehmende Anzahl an Iterationsschritten notwendig. Hieraus wird verständlich, warum die Etablierung der MCSCF-Methode in engem Zusammenhang mit der Entwicklung von leistungsfähigen Computern stand: Die in den Anfängen von MCSCF notwendige Beschränkung auf Ableitungen erster Ordnung (MO- und CI-Gradienten) führte zu Konvergenzproblemen [58, 69], insbesondere wegen der Vernachlässigung der MO-CI-Kopplung. Durch Verminderung der Größe des Rotationswinkels in  $\underline{T}$  und  $\underline{S}$  kann die Konvergenz zwar theoretisch in jedem Fall erreicht werden, allerdings steigt i.d.R. dann die Anzahl der erforderlichen MCSCF-Zyklen stark an. Auf der anderen Seite zieht die Berücksichtigung der Terme zweiter und höherer Ordnung ebenfalls einen wesentlichen Mehraufwand mit sich. Die optimale Balance zwischen der Inkaufnahme einer höheren SCF-Zyklenzahl und der Berücksichtigung höherer Ableitungen ist von den Parametern der jeweiligen Rechnung (Molekültyp, AO-Basisfunktionen, Active Space ...) und der verfügbaren Hardware (Rechnertypen, wie Vektor- oder Skalararchitektur; Verfügbarkeit von schnellen (RAM) und langsamen (HD) Speichermedien; ...) abhängig. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass eine ganze Reihe von verschiedenen Ansätzen zur effizienten Lösung des Problems vorgeschlagen wurde [59, 56, 69, 58, 57]. Da ihre Präsentation den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde, werden im Folgenden nur allgemeine Eigenschaften der Terme in (3.33) diskutiert und auf eine spezielle Lösung eingegangen, die sich im Rahmen von CASSCF-Rechnungen als nützlich erwiesen hat.

Der erste Term auf der rechten Gleichungsseite in (3.33) gibt die Energie  $E_0$  des Systems am Entwicklungspunkt der Taylorreihe an und kann während der Optimierung willkürlich auf Null festgesetzt werden. Auflösen des zweiten Terms ergibt

$$\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{T}] | \Psi_0 \rangle = \underline{T} \underline{g}^{(o)} = \sum_{a>b} T_{ab} g_{ab}^{(o)} \quad , \quad (3.34)$$

worin der Gradient bezüglich der MO-Rotation  $g_{ab}^{(o)}$  zwischen zwei MOs  $\phi_a$  und  $\phi_b$  (kurz: MO-Gradient) eingeführt wurde:

$$g_{ab}^{(o)} = \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}_{ab}^-] | \Psi_0 \rangle \quad . \quad (3.35)$$

Für eine konvergierte MCSCF-WF muss der MO-Gradient für beliebige MO-Rotationen verschwinden, d.h. für den MO-Gradientenvektor gilt bei Konvergenz

$$\underline{g}^{(o)} = \underline{0} \quad . \quad (3.36)$$

Dies ist das sog. *verallgemeinerte Brillouintheorem* (oder Brillouin-Levy-Berthier-Theorem [70]), das das aus dem HF-Formalismus bekannte Brillouintheorem [71] als Grenzfall für eine Eindeterminanten-WF enthält. Im Laufe der MCSCF-Rechnung ist es i.A. nicht notwendig, den Gradienten für sämtliche MO-Kombinationen zu bestimmen. Rotationen innerhalb von MO-Räumen, die bezüglich der Besetzungszahl der MOs invariant sind (*frozen*, *inactive*, *external*, *deleted*), ändern die Energie in (3.33) nicht [58]. Ebenso ändern Rotationen innerhalb eines Unterraumes, in dem alle möglichen Anregungen erzeugt werden (RAS2), die Energie nicht [72]. Hiervon profitiert in besonderem Maße die CASSCF-Prozedur, bei der nurmehr Rotationen zwischen zwei MOs aus verschiedenen Unterräumen (*inactive* ↔ RAS2, RAS2 ↔ *external*, *inactive* ↔ *external*) berücksichtigt werden müssen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Vermeidung bestimmter Rotationen nicht nur als Mittel zur Verminderung des Berechnungsaufwandes betrachtet werden sollte. Vielmehr kommt die (unnötige) Berücksichtigung solcher Rotationen der Verwendung redundanter Parameter in der MCSCF-Optimierung gleich, was zu schwerwiegenden Konvergenzproblemen führen kann.

Der dritte Term in (3.33) kann vereinfacht werden zu

$$\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle = \underline{S} \underline{g}^{(c)} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} g_{K0}^{(c)} \quad (3.37)$$

$$\text{mit} \quad g_{K0}^{(c)} = 2 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle \quad . \quad (3.38)$$

Auch der CI-Gradient  $g_{K0}^{(c)}$  verschwindet für eine optimierte MCSCF-WF.

Terme vier bis sechs in (3.33) beinhalten die zweiten Ableitungen bezüglich der MO- und der CI-Rotation sowie die gemischten Ableitungen zwischen den beiden Parametersätzen. Diese werden auch als Hessematrizen  $\underline{\underline{H}}^{(oo)}$ ,  $\underline{\underline{H}}^{(cc)}$  bzw.  $\underline{\underline{H}}^{(co)}$  bezeichnet. Es gilt [57]

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] | \Psi_0 \rangle &= \underline{T}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(oo)} \underline{T} = \sum_{a>b} \sum_{c>d} T_{ab} H_{ab,cd}^{(oo)} T_{cd} \\ &= \sum_{a>b, c>d} T_{ab} \langle \Psi_0 | \hat{E}_{ab}^- \hat{E}_{cd}^- \hat{H} + \hat{H} \hat{E}_{ab}^- \hat{E}_{cd}^- - 2 \hat{E}_{ab}^- \hat{H} \hat{E}_{cd}^- | \Psi_0 \rangle T_{cd} \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] | \Psi_0 \rangle &= \underline{S}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(cc)} \underline{S} = \sum_K \sum_L S_{K0} H_{KL}^{(cc)} S_{L0} \\ &= 2 \sum_{K,L} S_{K0} \langle \Psi_K | \hat{H} - \delta_{KL} E_0 | \Psi_L \rangle S_{L0} \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{S}] | \Psi_0 \rangle &= \underline{S}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(co)} \underline{T} = \sum_K \sum_{a>b} S_{K0} H_{K,ab}^{(co)} T_{ab} \\ &= 2 \sum_{K, a>b} S_{K0} \langle \Psi_K | \hat{H} \hat{E}_{ab}^- - \hat{E}_{ab}^- \hat{H} | \Psi_0 \rangle T_{ab} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Mit der in (3.34)-(3.41) eingeführten Nomenklatur lässt sich das MCSCF-Energiefunktional (3.33) in Matrixform schreiben als

$$E(\underline{T}, \underline{S}) = E_0 + \underline{T}^\dagger \underline{g}^{(o)} + \underline{S}^\dagger \underline{g}^{(c)} + \frac{1}{2} \underline{T}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(oo)} \underline{T} + \frac{1}{2} \underline{S}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(cc)} \underline{S} + \underline{T}^\dagger \underline{\underline{H}}^{(co)} \underline{S} + \dots \quad (3.42)$$

Werden die Rotationsparameter  $\underline{T}$  und  $\underline{S}$  zusammengefasst unter dem Supervektor

$$\underline{\lambda} = \begin{pmatrix} \underline{T} \\ \underline{S} \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

so gilt als Bedingung für stationäre Punkte auf der in (3.42) definierten Energiefläche für jede Komponente von  $\underline{\lambda}$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (3.44)$$

Die Gleichungen in (3.44) können näherungsweise gelöst werden, wenn die Expansion (3.42) in zweiter Ordnung abgebrochen wird. Es ergibt sich das (pseudo-) lineare Gleichungssystem

$$\underline{\underline{H}} \underline{\lambda} = -\underline{g} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{(oo)} & \underline{\underline{H}}^{(co)} \\ \underline{\underline{H}}^{(co)\dagger} & \underline{\underline{H}}^{(cc)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{T} \\ \underline{S} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \underline{g}^{(o)} \\ \underline{g}^{(c)} \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Die Näherungslösung ergibt einen Satz von Rotationsparametern  $\underline{\lambda}^{(1)}$ , aus denen eine neue Referenz-WF  $\Psi_0^{(1)}$  in einer neuen MO-Basis  $\{\phi_a^{(1)}\}$  konstruiert und die zugehörige Energie  $E^{(1)}$  berechnet werden kann. Diese können als Ausgangspunkt für

eine erneute Berechnung des Gradienten  $\underline{g}$  (Supervektor von  $\underline{g}^{(o)}$  und  $\underline{g}^{(c)}$ ) bzw. der Hessematrix  $\underline{H}$  (Supermatrix, vgl. (3.45)) dienen ( $\Rightarrow \Psi_0^{(2)}, \{\phi_a^{(2)}\}, E^{(2)}$ ). Diese iterative, als Newton-Raphson Optimierung bekannte Prozedur stellt einen MCSCF-Zyklus dar und kann bis zur Konvergenz ( $E^{(n)} = E^{(n-1)} \vee \underline{\lambda}^{(n)} = \underline{0}$ ) bzw. Selbstkonsistenz ( $\Psi_0^{(n)} = \Psi_0^{(n-1)} \wedge \{\phi_a^{(n)}\} = \{\phi_a^{(n-1)}\}$ ) fortgeführt werden. Es kann gezeigt werden, dass diese Prozedur in der Nähe eines Minimums quadratisch konvergiert [69]. Für den  $k$ -ten elektronisch angeregten Zustand besitzt  $\underline{H}$  genau  $k - 1$  negative Eigenwerte.

Ohne an dieser Stelle detailliert auf rechentechnische Einzelheiten einzugehen sei erwähnt, dass die Berechnung der Matrixelemente über die Zustände (insbesondere  $\underline{H}^{(cc)}$  in (3.45)) wegen der Größe der Mehrteilchenbasis i.d.R. den größten Aufwand innerhalb der MCSCF-Prozedur darstellt. Aus diesem Grund wird in praktischen Verfahren ihre explizite Aufstellung zumeist vermieden (vgl. auch Fußnote 10 auf S.68) und die Mehrteilchenbasis stattdessen in der Basis der CSFs in einem *direct* CI-Ansatz variiert [62, 63]. Weiterhin sind diverse Näherungsverfahren zum Newton-Raphson Verfahren vorgeschlagen worden. Das im Molcas-Paket implementierte Quasi-Newton-Verfahren ist ein Verfahren erster Ordnung in Bezug auf die Expansion (3.33). Bei diesem wird die Hessematrix  $\underline{H}^{(n)}$  des  $n$ -ten Iterationszyklus durch die Differenz der Gradienten zweier aufeinander folgender MCSCF-Zyklen ( $\underline{g}^{(n)}$  bzw.  $\underline{g}^{(n-1)}$ ) approximiert:

$$\underline{H}^{(n)}(\underline{\lambda}^{(n-1)} - \underline{\lambda}^{(n)}) \approx \underline{g}^{(n-1)} - \underline{g}^{(n)} \quad . \quad (3.46)$$

Aufgrund seiner Einfachheit eignet sich das Quasi-Newton-Verfahren auch für große CI-Entwicklungen.

### 3.1.1 Die Wahl des aktiven Raums (AS)

Beim MCSCF-Verfahren stellt sich für den Benutzer – stärker noch als beim CI-Verfahren – die Frage nach der geeigneten Auswahl des aktiven Raums. Dies ist zum einen darin begründet, dass gegenüber CI bei MCSCF in der Regel in noch kleineren aktiven Räumen operiert werden muss, um das Problem traktabel zu halten. Die derzeitige maximale Größe eines CAS-Raums liegt ungefähr bei 14 Elektronen in 14 MOs. Zum anderen bewirkt die Rotation der MOs in der Prozedur eine Verzerrung des initialen Einteilchenbildes, in dem die Auswahl der MOs getroffen wurde. Die Festlegung des AS ist physikalisch motiviert und richtet sich nach der Fragestellung, die mit der MCSCF-Rechnung beantwortet werden soll. Es sollten sämtliche MOs in den AS mit aufgenommen werden, die im Rahmen einer qualitativ korrekten Beschreibung des Phänomens relevante Korrelationsbeiträge liefern <sup>11</sup>. Die Erfassung von dynamischen Korrelationsbeiträgen zur quantitativen Beschreibung des Systems verbietet sich

<sup>11</sup> Meist – aber nicht immer [65] – sind dies *statische* Korrelationsbeiträge. Die MOs sind für gewöhnlich bindende und antibindende Valenz-MOs nahe der Besetzungsgrenze, deren Energie oder Besetzung beim zu beschreibenden Phänomen eine starke Änderung erfährt.

zumeist aufgrund des Aufwands und ist daher i.d.R. nicht primäres Ziel der MCSCF-Methode. Häufig dient die MCSCF-WF als Referenzfunktion für weiterführende Verfahren wie MR-CI oder CASPT2, die in nachfolgenden Abschnitten besprochen werden. Die *a-priori* Abschätzung von Korrelationsbeiträgen erfordert vom Benutzer ein gewisses Maß an chemischer Intuition, d.h. eine Vorstellung von den physikalischen Prozessen, die in dem zu untersuchenden System ablaufen, und deren Auswirkungen im quantenchemischen Modell.

Es ist allerdings empfehlenswert, sich bei der Auswahl des AS nicht ausschließlich auf die chemische Intuition zu verlassen. Das Konzept der natürlichen Orbitale [73, 74, 71] kann bei der Auswahl des AS von großem Nutzen sein. Natürliche Orbitale (NO) sind die Eigenvektoren der diagonalisierten Dichtematrix erster Ordnung (vgl. Fußnote 6 auf S. 66). Ihre Eigenwerte sind die sog. natürlichen Besetzungszahlen, reelle Zahlen zwischen 0 und 2 (bzw. 0 und 1 für Spin-MOs). Orbitale mit deutlich von diesen Grenzwerten abweichenden Besetzungszahlen sollten in den AS mit aufgenommen werden. Als grobe Richtlinie wird eine Abweichung zwischen 0.02 und 0.05 angesehen [75, 76]. Gegenüber kanonischen HF-MOs besitzen NOs ferner den Vorteil, dass die aus ihnen gebildeten CSFs eine raschere Konvergenz der (nach Anregungsgraden geordneten) CI-Expansion bewirken. Für ein Zweielektronensystem konnte gezeigt werden, dass die NOs in diesem Sinne die bestmögliche Wahl darstellen [74], für ein N-Teilchensystem gibt es diesbezüglich Hinweise, wobei ein Beweis allerdings noch aussteht [73]. Neben diesen Vorteilen muss das Problem erwähnt werden, dass sich natürliche Besetzungszahlen erst aus einem Mehrdeterminantenansatz berechnen lassen. Von 0 oder 2 abweichende Besetzungszahlen findet man nur für solche Raumorbitale, die in wenigstens einer CF des Mehrdeterminantenansatzes nur einfach besetzt waren. Dies ist aber genau nur für die Orbitale des aktiven Raums möglich und es entsteht somit das Dilemma, dass für die Bestimmung des AS eine Größe Verwendung findet, die erst durch dessen Festlegung bestimmt werden kann. Diesem Problem wird in der Praxis durch Testrechnungen abgeholfen, bei denen die Auswahl der aktiven Orbitale variiert wird oder bei denen mit beschränkten Anregungsgraden – typischerweise SDCI oder MP2 – in einem größeren AS operiert wird.

Eine konzeptionelle Schwierigkeit der AS-Wahl bei der MCSCF-Prozedur ergibt sich auch daraus, dass es nicht in jedem Fall günstig ist, den größtmöglichen AS zu wählen: Eine Aufnahme von MOs in den AS, die eine natürliche Besetzungszahl von praktisch 0 oder 2 besitzen, sollte unterlassen werden, da auf diese Weise Parameterredundanzen zwischen MO- und CI-Koeffizienten eingeführt werden, die in der Praxis zu Konvergenzproblemen und nicht-eindeutigen Lösungen führen können. Eine Folge solcher Probleme wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Aus den geschilderten Sachverhalten wird deutlich, dass die MCSCF-Prozedur keine *black box* Methode darstellt. Für eine sinnvolle Anwendung ist auf Seiten des Benutzers ein gewisses Maß an Erfahrung mit der Methodik und dem zu untersuchenden System notwendig.

### 3.1.2 MCSCF Geometrieoptimierungen

Aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Redundanzen im Parametersatz (CI- und MO-Koeffizienten) ergibt sich bei Geometrieoptimierungen die formale Schwierigkeit, dass MCSCF-Potentialhyperflächen artifizielle Spitzen aufweisen können [56]: Es ist denkbar, dass an einer Kernanordnung zwei unterschiedliche, optimierte MCSCF-WFn (unterschiedliche CI- und MO-Koeffizienten) zufällig dieselbe Energie aufweisen<sup>12</sup>. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass diese zwei WFn an jeder Kernanordnung denselben Energieerwartungswert besitzen. Vielmehr werden sie außer an den Schnittpunkten i.A. unterschiedliche Energieerwartungswerte aufweisen, und der Energiegradient bezüglich der Kernanordnung wird an den Schnittpunkten unterschiedlich sein. Dies impliziert eine Kreuzung der zugehörigen Potentialflächen. Nach dem Variationsprinzip wird die jeweils niedrigere Fläche als Lösung des Problems angesehen. Somit wird die aus den beiden Näherungslösungen stückweise zusammengesetzte PES eine durch das Näherungsverfahren bedingte Spitze aufweisen. Das Problem bleibt bei praktischen Anwendungen der Methode zumeist verborgen, da für Scans über Bereiche der PES zumeist die WF eines benachbarten Punktes als *initial guess* vorgegeben wird und die Optimierungsroutinen den maximalen Rotationswinkel so weit einschränken, dass die alternative Lösung nicht gefunden wird. Es wird jedoch dann offenbar, wenn die MCSCF-Prozedur für einen Punkt auf der PES in Abhängigkeit vom *initial guess* unterschiedliche Energien erzeugt. Es ist daher ratsam, eine mit MCSCF optimierte Geometrie auf die Invarianz hinsichtlich der Start-WF zu überprüfen, d.h. die Geometrie ausgehend von mehreren Ausgangsgeometrien zu reproduzieren. Da die Anzahl artifizieller Spitzen mit der Anzahl redundanter Parameter zunimmt, ist es bei MCSCF-Geometrieoptimierungen besonders wichtig, dass keine für das Problem irrelevanten MOs (Besetzungszahlen sehr nahe 0 oder 2 über die gesamte PES) im AS enthalten sind.

Ein häufig beobachtetes Phänomen bei CASSCF-Geometrieoptimierungen von *open shell*-Systemen [15], bei denen nur eine Teilmenge von Valenz-MOs in den AS mit aufgenommen werden kann, ist die Bevorzugung von biradikalischen gegenüber zwitterionischen Strukturen. Durch die Beschränkung des AS fehlen dynamische Korrelationsbeiträge, durch die die zwitterionische Form (geringerer Elektronenabstand) stärker stabilisiert würde als die biradikaloide.

### 3.1.3 *Single Root* und *State Average* MCSCF-Rechnungen

In den bisherigen Ausführungen zur MCSCF-Methode wurde stets von einer *single root* Optimierung ausgegangen, d.h. die MOs werden in Bezug auf das Energieminimum eines einzelnen elektronischen Zustands optimiert. Handelt es sich dabei um

<sup>12</sup>Damit sind nicht Kreuzungen von Potentialflächen gemeint, die zu zwei verschiedenen, physikalisch interpretierbaren Flächen elektronisch angeregter Zustände gehören. Vielmehr besteht die Möglichkeit, dass die MCSCF-Prozedur aufgrund der Parameterredundanz zwei energetisch entartete Näherungslösungen zu einem physikalisch existenten Zustand generiert.



einen angeregten Zustand ( $n$ -ter angeregter Zustand), der nicht der niedrigste Zustand in seiner Symmetrieklasse ist, so kann das Problem entstehen, dass dieser Zustand durch die MO-Rotation mit einem niedriger liegenden Zustand die Reihenfolge tauscht (*root flipping*). Dies ist insofern unerwünscht, als das Identifizierungskriterium für den Zustand ( $n$ -te Lösung der elektronischen SGL) damit verlorengelht<sup>13</sup>. Aus diesem Grund sollten in der Praxis *single-root* MCSCF-WFn angeregter Zustände stets sorgfältig daraufhin überprüft werden, ob ihr Charakter demjenigen des gewünschten angeregten Zustands entspricht. Das MOLCAS-Paket stellt diesbezüglich einige Diagnostika zur Verfügung, u.a. auch das RASSI-Programm mit dem der Überlapp von verschiedenen (in derselben AO-Basis berechneten) MCSCF-Zuständen berechnet werden kann.

Eine Alternative stellen *state average* MCSCF-Rechnungen dar, bei denen das Kriterium für die MO-Optimierung die Minimierung der über mehrere MCSCF-Zustände  $\Psi_i$  gemittelten Energie  $E$  darstellt:

$$E = \sum_i w_i E_i = \sum_i w_i \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle \quad . \quad (3.48)$$

Hierin ist  $w_i$  das Gewicht, mit dem der  $i$ -te Zustand in die Mittelung eingeht. In vielen Fällen stellen die aus einer *state average* über die ersten  $n$ -Zustände mit einheitlichen  $w_i$  berechneten WFn bereits eine gute Näherung für die ersten  $n$  Zustände einer entsprechenden FCI-Rechnung dar. Befindet sich jedoch eine WF von stark andersartigem Charakter unter einer Menge von gleichartigen Zuständen, so kann die Balance in der Beschreibung der Zustände beeinträchtigt werden und *root flipping* auftreten. Dies wird z.B. häufig beobachtet, wenn in einer *state average* Rechnung ein Valenzzustand simultan mit mehreren Rydbergzuständen berechnet wird. Das Problem kann durch Orbitallöschung (Deleted-Option in MOLCAS) gemildert werden, indem Zustände von andersartigem Charakter über Beschränkung der MO-Rotation aus dem Zustandsraum näherungsweise herausprojiziert werden.

<sup>13</sup>In diesem Zusammenhang wird die Frage aufgeworfen, ob angeregte Zustände durch MCSCF-WFn prinzipiell vernünftig charakterisierbar sind und ob sich das MCSCF-Verfahren somit überhaupt für die Beschreibung angeregter Zustände eignet. Eine formale Rechtfertigung liefert das *Hylleraas-Undheim-MacDonald-Theorem* (auch *Bracketing-Theorem* genannt) [56]: Sei  $\underline{M}$  eine hermitesche  $N \times N$ -Matrix mit dem Eigenwertspektrum  $\{\lambda_i\}$  und sei  $\underline{M}'$  eine aus  $\underline{M}$  durch Streichung der  $j$ -ten Zeile und Spalte ( $j \in [1, N]$ ) hervorgehende  $(N-1) \times (N-1)$  Submatrix mit dem Eigenwertspektrum  $\{\lambda'_i\}$ , so gilt

$$\lambda_1 \geq \lambda'_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda'_2 \dots \lambda_{n-1} \geq \lambda'_{n-1} \geq \lambda_N \quad . \quad (3.47)$$

Eine MCSCF-WF korrespondiert folglich bei einem stufenweisen Ausbau der CF-Basis um jeweils eine weitere CF bis hin zum FCI (bei festgehaltener MO-Basis) stets *eindeutig* mit einer FCI-WF und stellt somit eine Näherungslösung für diesen FCI-Zustand dar.

## 3.2 Post-MCSCF-Verfahren

Wie bereits in Kap. 3.1.1 erwähnt wurde, eignet sich das MCSCF- bzw. CASSCF-Verfahren nicht zur Erfassung dynamischer Korrelationsbeiträge. Typischerweise ist die in einer molekularen MCSCF-Rechnung verwendete Einteilchenbasis sehr viel größer als die maximal handhabbare Anzahl von Orbitalen im AS. Sind in der MCSCF-Expansion jedoch die qualitativen Eigenschaften (statische Korrelationsbeiträge) des zu untersuchenden Systems bereits gut abgebildet, so kann die MCSCF-WF  $\Psi_0$  als Ausgangspunkt für eine weitergehende CI-Expansion dienen. Auch diese Expansion kann aufgrund des Aufwands i.d.R. nur eine Teilmenge aller möglichen CFs erfassen. Somit resultiert wieder – ähnlich wie bei der Wahl des AS – das Problem der *Erzeugung* und *Selektion*<sup>14</sup> eines geeigneten CF-Satzes.

In den meisten Fällen wird die Erzeugung über das Kriterium des (relativen) Anregungsgrades eingeschränkt. Typischerweise werden alle CSFs berücksichtigt, die sich aus Einfach- und Zweifachanregungen relativ zu den CSFs der Referenzfunktion  $\Psi_0$  zusammensetzen. Dies ist der sog. *first order interaction space*,  $V_{SD}$ . Diese Auswahl ist sinnvoll, denn zum einen kann auf diese Weise die Anzahl zu erzeugender Konfigurationen auf einfache Weise auf eine handhabbare Größenordnung eingeschränkt werden. Zum anderen kann erwartet werden, dass die Berücksichtigung dieser Anregungen die größten Energieabsenkungen der verbesserten WF mit sich bringt [60, 77]. Dies ist leicht durch eine störungstheoretische Betrachtung der FCI-Matrix einzusehen: Einzig die CSFs aus  $V_{SD}$  können nichtverschwindende Matrixelemente mit den Referenz-CSFs bilden und somit direkt mit  $\Psi_0$  wechselwirken. Alle höher angeregten CSFs (relativ), die im Raum  $V_{TQ\dots}$  zusammengefasst werden, besitzen aufgrund der Condon-Slater-Regeln [71] verschwindende Matrixelemente mit den Referenz-CSFs und wechselwirken erst in höherer Ordnung mit  $\Psi_0$ .

Um das Selektionsproblem traktabel zu halten, darf der Selektionsprozess nicht mit Logik überfrachtet sein, sondern muss auf einfache Weise die relevantesten CSFs berücksichtigen. Hierbei können störungstheoretische Betrachtungen helfen. Sind die statischen Korrelationseffekte in der vorgelagerten MCSCF-Rechnung ausreichend berücksichtigt, ist eine Störentwicklung sinnvoll und kann bereits in niedriger Ordnung die wesentlichen Energiebeiträge liefern.

Nach vollzogener Selektion können die CSFs auf verschiedene Arten berücksichtigt werden. In den *Multi Reference*(MR)-CI-Ansätzen wird die explizite Diagonalisierung in der vergrößerten CSF-Basis angestrebt, was angesichts der Größe der CI-Matrix jedoch sehr aufwändig werden kann. Es sind daher Kontraktionsschemata für CI-Koeffizienten vorgeschlagen worden, die einen Teil der CI-Koeffizienten im Laufe der variationalen Optimierung gegeneinander konstant halten [67]. Die CI-Koeffizienten innerhalb der Kontraktion werden zumeist störungstheoretisch abgeschätzt. Eine extreme Alternative stellt die vollständige Vermeidung der Diagonalisierung dar.

<sup>14</sup>Diese beiden Punkte sollten unterschieden werden. Nicht bei allen Methoden werden sämtliche erzeugten Konfigurationen auch verwendet.



sierung dar, indem sämtliche Beiträge zur Energie oder WF störungstheoretisch abgeschätzt werden. Das CASPT2-Verfahren ist ein Vertreter der Klasse der vollständig störungstheoretischen Verfahren. Es stellt im Prinzip die Erweiterung der Møller-Plesset'schen Störungstheorie zweiter Ordnung auf CASSCF-Referenz-WFn dar. Im Folgenden wird genauer auf das Verfahren eingegangen. Die einheitliche Bezeichnung "CASPT2" ist etwas irreführend, da sich im Laufe der vergangenen Jahre mehrere Varianten der ursprünglichen Methode (CASPT2[0]-PT2D) herausgebildet haben, die parallel nebeneinander Verwendung finden. All diesen Varianten ist jedoch gemeinsam, dass

- eine (*restricted*) CASSCF-WF als Referenz vorausgesetzt wird
- eine Zerlegung des totalen Hamiltonoperators  $\hat{H}$  in die Form  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$  verwendet wird, wobei als Hamiltonoperator nullter Ordnung ein effektiver Einteilchenoperator der folgenden Form Verwendung findet

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ...} \hat{F} \hat{P}_{TQ...} \quad (3.49)$$

Hierin sind  $\hat{P}_X = |\Psi_X\rangle\langle\Psi_X|$  Projektionsoperatoren in die vier verschiedenen Unterräume  $V_0$ ,  $V_K$ ,  $V_{SD}$  und  $V_{TQ...}$ , auf die an späterer Stelle noch genauer eingegangen werden wird. Der Fockoperator  $\hat{F}$  besitzt in den verschiedenen CASPT2-Varianten eine unterschiedliche Form

- sie im Grenzfall eines unbesetzten AS formal in das MP2-Verfahren übergehen und somit näherungsweise auch *size extensive* sind
- der vollständige *first order interaction space*  $V_{SD}$  berücksichtigt wird
- ein *internes Kontraktionschema* [78, 67] verwendet wird. Hierbei werden die Funktionen aus  $V_{SD}$  durch Anwendung von Anregungsoperatoren  $\hat{E}_{ab}$  auf den Referenzzustand  $\Psi_0$  als Ganzes generiert (nicht durch Anwendung auf einzelne CSFs!). Es resultiert ein Satz von Funktionen, der zwar den *first order interaction space* (FOI) von  $\Psi_0$  ebenso vollständig aufspannt wie die Menge der (relativ zu  $\Psi_0$ ) ein- und zweifach angeregten CSFs; die Funktionen stellen jedoch eine Kontraktion dieser CSFs dar, weswegen der FOI eine deutlich geringere Dimensionalität besitzt ( $n_{\text{besetzteMOs}} \cdot n_{\text{virtuellePaare}}$ ) als wenn die Menge der unkontrahierten CSFs als Basis verwendet wird. Die Funktionen dieses Satzes werden als "intern-kontrahierte Konfigurationen" bezeichnet. In der Praxis führt die interne Kontraktion zu einer gravierenden Verminderung des Berechnungsaufwandes für die *first order interaction*, wobei der Verlust an Genauigkeit relativ zur unkontrahierten Berechnung zumeist vernachlässigbar ist. Als Nachteil der intern-kontrahierten Konfigurationen muss erwähnt werden, dass diese Funktionen i.A. nicht orthogonal zueinander sind, dass sie nur für *einen* Referenzzustand  $\Psi_0$  optimal sein können und dass aufgrund ihrer Komplexität die Berechnung von Matrixelementen aufwändiger wird. Die Verminderung der Dimensionalität von  $V_{SD}$  rechtfertigt jedoch die Inkaufnahme dieser Nachteile.

Unterschiede zwischen den CASPT2-Varianten treten in der Wahl des Hamiltonoperators nullter Ordnung auf und in der Art und Weise, wie der Störeinfluss der Funktionen aus  $V_{SD}$  auf die Referenzfunktion berücksichtigt wird.

Eine Übersicht über eine Reihe weiterer störungstheoretischer Ansätze und ein Vergleich ihrer Eigenschaften findet sich in [79, 80].

### 3.2.1 CASPT2[0]-PT2D, CASPT2[0]-PT2N

Die CASPT2[0]-PT2D Methode<sup>15</sup> ist die früheste und einfachste CASPT2-Variante [82]. Gegeben sei ein Satz optimierter CASSCF-MOs sowie eine CASSCF-Referenzfunktion  $\Psi_0$ . Aus einer formalen Betrachtung der FCI-Matrix lassen sich vier CF-Unterräume bzw. Zustandsunterräume unterscheiden, die für eine Störungstheorie zweiter Ordnung von Relevanz sind:

- $V_0$ , der von  $\Psi_0$  aufgespannte, eindimensionale Raum<sup>16</sup>
- $V_K$ , der sich als orthogonales Komplement zu  $\Psi_0$  aus den CASSCF-CSFs ergebende Komplementärraum (mit den Zuständen  $\Psi_K$ , vgl. Kap.3.1, S.68)
- $V_{SD}$ , der bereits weiter oben erwähnte, sich aus allen Ein- und Zweifachanregungen der Referenzfunktion  $\Psi_0$  konstituierende *first order interaction space*.  $V_{SD}$  kann in Abhängigkeit von der Art der in die Anregung involvierten MOs in weitere Unterräume aufgeteilt werden. Werden inaktive MOs durch Indizes  $(i, j)$  gekennzeichnet, aktive MOs durch Indizes  $(t, u, v)$  und externe MOs durch Indizes  $(a, b)$ <sup>17</sup>, so lassen sich die zweifach angeregten, intern-kontrahierten

<sup>15</sup>Für die Benennung der CASPT2-Varianten wird in dieser Arbeit eine Kombination der Nomenklaturen aus [77] und [81] verwendet.

<sup>16</sup>Die Dimensionalität ist ganz offensichtlich davon abhängig, in welcher Basis die Referenzfunktion betrachtet wird. In der Basis von CSFs besitzt  $\Psi_0$  die Dimension des CASSCF-Expansionslänge. Im Rahmen der CASPT2-Theorie erfolgt die Beschreibung jedoch nicht in der Basis der CSFs, sondern in der Basis der CASSCF-Zustände, bzw. in der Basis von intern-kontrahierten Konfigurationen (vgl. vorangegangener Abschnitt).

<sup>17</sup>Diese Konvention findet für den Rest dieses Kapitels durchgängig Verwendung. Darüber hinaus werden bei Bezug auf *alle* MOs (d.h. inaktive, aktive oder externe; vgl. Abb.3.1) Indizes  $(p, q, r, s)$  verwendet. Wegen der Vielzahl zu unterscheidender Fälle lässt sich an dieser Stelle eine konsistente Nomenklatur mit Kap.3.1 nicht mehr aufrechterhalten.

Konfigurationen in acht Gruppen  $V_A$ – $V_H$  unterteilen:

$$V_A : \hat{E}_{ti} \hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle \quad (3.50a)$$

$$V_B : \hat{E}_{ti} \hat{E}_{uj} |\Psi_0\rangle \quad (3.50b)$$

$$V_C : \hat{E}_{at} \hat{E}_{uv} |\Psi_0\rangle \quad (3.50c)$$

$$V_D : \hat{E}_{ai} \hat{E}_{tu} |\Psi_0\rangle, \hat{E}_{ti} \hat{E}_{au} |\Psi_0\rangle \quad (3.50d)$$

$$V_E : \hat{E}_{ti} \hat{E}_{aj} |\Psi_0\rangle \quad (3.50e)$$

$$V_F : \hat{E}_{at} \hat{E}_{bu} |\Psi_0\rangle \quad (3.50f)$$

$$V_G : \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bt} |\Psi_0\rangle \quad (3.50g)$$

$$V_H : \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj} |\Psi_0\rangle \quad (3.50h)$$

Die Funktionen aus  $V_A$  und  $V_B$  enthalten keine externen MOs und werden deshalb auch als “intern” bezeichnet<sup>18</sup>. Funktionen aus  $V_C$ – $V_E$  enthalten je ein externes MO und werden als “semiintern” bezeichnet. Funktionen aus  $V_F$ – $V_H$  enthalten zwei externe MOs und werden als “extern” bezeichnet. Die Unterteilung in die acht Gruppen erweist sich in der Praxis als sehr vorteilhaft, da gezeigt werden kann, dass ein großer Teil der Matrixelemente  $\langle i | \hat{H}_0 | j \rangle$  mit  $|i\rangle \in V_X$ ,  $|j\rangle \in V_Y$  und  $X \neq Y \in \{A, B, \dots, H\}$  verschwindet. Einfach angeregte Funktionen lassen sich als Linearkombinationen der Funktionen aus  $V_A$ – $V_H$  darstellen

- $V_{TQ\dots}$ , der sich aus allen höheren Anregungen ergebende, restliche FCI-Raum.

Lediglich die Funktionen aus  $V_{SD}$  wechselwirken direkt mit  $\Psi_0$ , denn  $\Psi_K$  und  $\Psi_0$  sind orthogonal, und die Funktionen aus  $V_{TQ\dots}$  besitzen aufgrund der Condon–Slater–Regeln [71] verschwindende Matrixelemente mit  $\Psi_0$ . Folglich kann die WF–Korrektur erster Ordnung  $\Psi_0^{(1)}$  als eine Expansion über die Funktionen aus  $V_{SD}$  formuliert werden

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^M C_{0j} |j\rangle \quad , \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (3.51)$$

Die Energiekorrektur zweiter Ordnung  $E_0^{(2)}$  setzt sich ausschließlich aus Matrixelementen über die Referenzfunktion  $\Psi_0$  des  $V_0$ –Raums und den Funktionen des  $V_{SD}$ –Raums zusammen

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{j=1}^M C_{0j} \langle \Psi_0 | \hat{H} | j \rangle \quad , \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (3.52)$$

Da die Funktionen  $|j\rangle$  nicht notwendigerweise orthogonal, sondern häufig sogar linear abhängig sind ( $M > \dim V_{SD}$ ) und  $\hat{H}$  aus (3.49) nicht notwendigerweise diagonal

<sup>18</sup>Die mehrfache Bedeutung der Worte “intern” und “Konfiguration” im Zusammenhang mit intern-kontrahierten CFs ist bedauerlich. Die korrekte Bezeichnung für die Elemente aus  $V_A$  und  $V_B$  wäre: “interne intern-kontrahierte Konfigurationen”. Um solche Sprachungetüme zu vermeiden, werden intern-kontrahierte Konfigurationen oft nur als “Funktionen” bezeichnet.

ist, ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten  $C_{0j}$  erst aus der Lösung des linearen Gleichungssystems der PT-Gleichungen erster Ordnung

$$\sum_{j=1}^M C_{0j} \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = - \langle i | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, M \in V_{SD} \quad . \quad (3.53)$$

Die linke Seite von (3.53) ist vollständig in  $V_{SD}$  formuliert, und somit vereinfacht sich  $\hat{H}_0$  entsprechend (3.49) zum Fockoperator  $\hat{F}$ . In den CASPT2[0]-Verfahren ist  $\hat{F}$  definiert als

$$\hat{F} = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (3.54)$$

$$\text{mit} \quad f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} [\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle ps | rq \rangle] \quad . \quad (3.55)$$

Hierin ist  $\hat{E}_{pq}$  der in (3.9) definierte spingemittelte Anregungsoperator und  $D_{rs}$  ein Element der gemäß (3.14) definierten Dichtematrix. Der Fockoperator  $f_{pq}$  ist dem *closed shell* HF-Verfahren entlehnt und geht im Grenzfall eines leeren AS in diesen über. Die Indizes  $p$  und  $q$  laufen über alle MOs aus den inaktiven, aktiven und externen Räumen. Die (3.55) zugehörige Fockmatrix  $\underline{\underline{f}}$  lässt sich folglich in neun Unterblöcke aufteilen, von denen – da eine CASSCF-WF als Referenz vorausgesetzt wird – lediglich die Diagonalblöcke  $f_{ij}$ ,  $f_{tu}$  und  $f_{ab}$  Elemente ungleich Null enthalten<sup>19</sup>. Trotz dieser Blockgestalt ist die Struktur von  $\underline{\underline{f}}$  bzw.  $\hat{F}$  immer noch zu kompliziert, um das Gleichungssystem (3.53) zu lösen, und es müssen Näherungen gefunden werden, um das Problem zu vereinfachen. Da die CASSCF-Energie invariant unter MO-Rotationen innerhalb der drei Unterräume ist, kann eine MO-Transformation dazu verwendet werden, um die Gestalt von  $\underline{\underline{f}}$  zu vereinfachen. Hierzu wird die Matrix in den drei o.g. Räumen separat diagonalisiert. Die so transformierten MOs werden als *quasikanonische* MOs bezeichnet. Die Transformation bietet zudem den Vorteil, dass in die CASPT2-Prozedur eine *eindeutig* definierte CASSCF-Referenzfunktion eingeht. Die transformierte Fockmatrix  $\underline{\underline{f'}}$  besitzt von Null verschiedene Elemente lediglich auf der Diagonale  $f'_{pp} = \epsilon'_p$  sowie in den  $f'_{it}$ - und  $f'_{at}$ -Blöcken (bei *state average* CASSCF auch im  $f'_{ia}$ -Block). Folglich kann nun  $\hat{F}'$  formal unterteilt werden in einen Diagonalanteil  $\hat{F}'_D$  und einen Nichtdiagonalanteil  $\hat{F}'_N$ :

$$\hat{F}' = \hat{F}'_D + \hat{F}'_N \quad (3.56)$$

$$\text{mit} \quad \hat{F}'_D = \sum_p \epsilon'_p \hat{E}_{pp} \quad (3.57)$$

$$\text{und} \quad \hat{F}'_N = \sum_{i,t} (f'_{it} \hat{E}_{it} + f'_{ti} \hat{E}_{ti}) + \sum_{a,t} (f'_{at} \hat{E}_{at} + f'_{ta} \hat{E}_{ta}) \quad . \quad (3.58)$$

Der in *state average* Rechnungen i.A. nicht-verschwindende  $f'_{ia}$ -Block wird bei allen CASPT2-Varianten vernachlässigt. In der CASPT2[0]-PT2D Variante [82] wird

<sup>19</sup>Dies gilt nur für *single root* CASSCF-WFn.

zudem  $\hat{F}'_N$  vernachlässigt, was zu einer erheblichen Aufwandsverminderung in den nachfolgenden Gleichungen führt<sup>20</sup>. Demgegenüber wird bei CASPT2[0]-PT2N [77] der “volle” Fockoperator gemäß (3.56) berücksichtigt. In Matrixform lässt sich (3.53) damit formulieren als

$$[\underline{\underline{F}}' - E_0 \underline{\underline{S}}'] \underline{\underline{C}}' = -\underline{\underline{V}}' \quad (3.59)$$

mit  $(\underline{\underline{F}}')_{ij} = \langle i | \hat{F}' | j \rangle$ ;  $(\underline{\underline{S}}')_{ij} = \langle i | j \rangle$ ;  $(\underline{\underline{C}}')_j = C_{0j}$ ;  $(\underline{\underline{V}}')_i = \langle i | H | \Psi_0 \rangle$  .

Die Überlappmatrix  $\underline{\underline{S}}'$  ist aufgrund der Nichtorthogonalität der Funktionen aus  $V_{SD}$  nichtdiagonal. Über eine kanonische Orthogonalisierung [71] und Entfernung der zu Eigenwerten von Null gehörenden Eigenvektoren können die linearen Abhängigkeiten aus  $V_{SD}$  entfernt werden. Damit geht (3.59) über in

$$[\underline{\underline{\tilde{F}}} - E_0 \underline{\underline{1}}] \underline{\underline{\tilde{C}}} = -\underline{\underline{\tilde{V}}} \quad , \quad (3.60)$$

wobei die Matrizen und Vektoren in der neuen, orthonormierten Basis durch  $\tilde{\phantom{x}}$  gekennzeichnet sind. Nun kann das Gleichungssystem durch Diagonalisierung von  $\underline{\underline{\tilde{F}}}$  gelöst werden. Werden Matrizen und Vektoren in der diagonalisierten Basis durch  $\tilde{\phantom{x}}$  gekennzeichnet, so lautet die finale Form

$$[\underline{\underline{\tilde{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] \underline{\underline{\tilde{C}}} = -\underline{\underline{\tilde{V}}} \quad . \quad (3.61)$$

Somit kann die CASPT2-Energiekorrektur (3.52) berechnet werden als

$$E_0^{(2)} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0^{(1)} \rangle = \underline{\underline{V}}'^{\dagger} \underline{\underline{C}}' = \underline{\underline{\tilde{V}}}^{\dagger} \underline{\underline{\tilde{C}}} = \underline{\underline{\tilde{V}}}^{\dagger} \underline{\underline{\tilde{C}}} = -\underline{\underline{\tilde{V}}}^{\dagger} [\underline{\underline{\tilde{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}]^{-1} \underline{\underline{\tilde{V}}} \quad . \quad (3.62)$$

### 3.2.2 CASPT2[ $g_1$ ], CASPT2[ $g_2$ ] , CASPT2[ $g_3$ ]

Die beiden CASPT2[0]-Verfahren liefern in vielen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse. Allerdings zeigte eine Untersuchung an einem Satz von 32 Molekülen systematisch eine stärkere Stabilisierung von WFn mit *open shell*-Charakter gegenüber WFn mit *closed shell*-Charakter [83], so dass bei der Berechnung von (vertikalen) Anregungsenergien oder Dissoziationsenergien eines *closed shell*-Moleküls zumeist zu kleine Energiedifferenzen resultieren<sup>21</sup>. Der Unterschied beträgt 3-6 kcal/mol ( $\hat{=}$  0.13-0.26 eV) pro gebrochenem Elektronenpaar. Zum Zweck einer ausgewogeneren Beschreibung von *open* und *closed shell*-Systemen wurden 1995 von Andersson drei mögliche Modifikationen des Hamiltonoperators nullter Ordnung  $\hat{H}_0$  in (3.49) vorgeschlagen [81]. Präziser formuliert verstärken die drei Varianten CASPT2[ $g_1$ ], CAS-

<sup>20</sup>In vielen Fällen sind die Elemente von  $\hat{F}'_N$  klein gegenüber denen aus  $\hat{F}'_D$ , so dass die Näherung in CASPT2[0]-PT2D meist gut ist. Probleme ergeben sich, wenn sich MOs mit Besetzungszahlen nahe 0 oder 2 im AS befinden, so dass sie unter einer kleinen Rotation in den inaktiven bzw. externen Raum gelangen.

<sup>21</sup>Diese Beobachtung wurde auch bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen gemacht.

PT2[ $g_2$ ] und CASPT2[ $g_3$ ] die Austauschwechselwirkung in dem aktiv–aktiv Unterblock  $f_{tu}$  des in (3.54) definierten Fockoperators  $\hat{F}$ . Die Modifikationen lassen sich physikalisch motivieren, wenn der CASPT2–Fockoperator  $f_{pq}$  in seiner Standardform (3.55) für eine *high spin open shell*-Eindeterminanten-WF betrachtet wird:

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r=1}^{N^\beta} [2J_{pq}(r) - K_{pq}(r)] + \sum_{r=N^\beta+1}^{N^\alpha} [J_{pq}^\alpha(r) - \frac{1}{2}K_{pq}^\alpha(r)] \quad (3.63)$$

$$\text{mit } J_{pq}(r) = \langle \phi_p \phi_r | \phi_q \phi_r \rangle, K_{pq}(r) = \langle \phi_p \phi_r | \phi_r \phi_q \rangle, J_{pq}^\alpha(r) = \langle \phi_p^\alpha \phi_r^\alpha | \phi_q^\alpha \phi_r^\alpha \rangle, \dots \quad (3.64)$$

Hierin läuft der erste Summenausdruck bis  $N^\beta$  über die doppelt besetzten MOs der Slaterdeterminante und die zweite Summe über die einzeln besetzten MOs, in denen alle Elektronen  $\alpha$ -Spin besitzen. Es wird deutlich, dass  $f_{pq}$  in (3.63) im *open shell*-Teil eine Mittelung eines Fockoperators für Elektronen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin darstellt, wenn die Fockoperatoren aus der *restricted open shell* HF Theorie betrachtet werden:

$$f_{pq}^\alpha = h_{pq}^\alpha + \sum_{r=1}^{N^\beta} [2J_{pq}(r) - K_{pq}^\alpha(r)] + \sum_{r=N^\beta+1}^{N^\alpha} [J_{pq}^\alpha(r) - K_{pq}^\alpha(r)] \quad (3.65)$$

$$f_{pq}^\beta = h_{pq}^\beta + \sum_{r=1}^{N^\beta} [2J_{pq}(r) - K_{pq}^\beta(r)] + \sum_{r=N^\beta+1}^{N^\alpha} \underbrace{\langle \phi_p^\beta \phi_r^\alpha | \phi_q^\beta \phi_r^\alpha \rangle}_{=J_{pq}^\beta(r)=J_{pq}^\alpha(r)} \quad (3.66)$$

Gleichung (3.63) unterscheidet sich von (3.65) bzw. (3.66) im Wesentlichen in der Beschreibung der offenen Schale im letzten Term. Diese Mittelung scheint für den inaktiven Block  $f_{ij}$  und den sekundären Block  $f_{ab}$  von untergeordneter Bedeutung zu sein, im aktiven Block  $f_{tu}$  wird jedoch der *open shell* Charakter der WF unterbewertet und damit die Relaxation der Orbitalenergien über die Austauschwechselwirkung beeinträchtigt. Als Folge resultiert ein zu geringer Energieabstand zwischen aktiven und externen MOs, so dass in der CASPT2–Korrektur (3.62) ein zu kleiner Nenner und somit eine zu große Energieabsenkung resultiert. Ein Ansatz für einen korrigierten Fockoperator  $f'_{pq}$  besteht folglich darin, die Austauschwechselwirkung in der offenen Schale von (3.63) zu verstärken (auf das Maß von (3.65)).

In der CASPT2[ $g_1$ ]–Methode wird die Fockmatrix  $\underline{\underline{f}}$  aus (3.55) modifiziert gemäß

$$\underline{\underline{f}}' = \underline{\underline{f}} + \underline{\underline{g}}_1 \quad (3.67)$$

$$\text{mit } \underline{\underline{g}}_1 = -\frac{1}{4}[\underline{\underline{D}}\underline{\underline{K}}\underline{\underline{d}} + \underline{\underline{d}}\underline{\underline{K}}\underline{\underline{D}}] \quad (3.68)$$

$$K_{pq} = \sum_{r,s} (\underline{\underline{D}}\underline{\underline{d}})_{rs} \langle ps | rq \rangle \quad (3.69)$$

$$\underline{\underline{d}} = 2\underline{\underline{1}} - \underline{\underline{D}} \quad (3.70)$$

Hierin ist  $\underline{\underline{D}}$  die gemäß (3.14) definierte Einteilchen-Dichtematrix,  $\underline{\underline{d}}$  die sog. Loch-Dichtematrix und die Elemente aus  $\underline{\underline{K}}$  Summen von gewichteten Austauschintegralen.  $\underline{\underline{g}}_1$  ist symmetrisch und lässt den inaktiv–inaktiv- und extern–extern–Unterblock

der Fockmatrix stets unverändert. Für eine *high spin open shell* Eindeterminanten-WF wird für den aktiv–aktiv Unterblock die oben erwähnte, erwünschte Modifizierung erreicht:

$$(\underline{\underline{g}}_1)_{pq} = -\frac{1}{2} \sum_{r=N^\beta+1}^{N^\alpha} \langle pr|rq \rangle \quad . \quad (3.71)$$

Ein Nachteil von CASPT2[ $\underline{\underline{g}}_1$ ] besteht darin, dass Elemente ungleich Null in den inaktiv–extern–Unterblock von  $\underline{\underline{f}}'$  eingeführt werden. Dies wird in der CASPT2[ $\underline{\underline{g}}_2$ ]–Variante behoben durch die Definition

$$\underline{\underline{g}}_2 = -\frac{1}{2} (\underline{\underline{D}}\underline{\underline{d}})^{1/2} \underline{\underline{K}} (\underline{\underline{D}}\underline{\underline{d}})^{1/2} \quad , \quad (3.72)$$

wodurch lediglich der aktiv–aktiv–Unterblock der Fockmatrix modifiziert wird.  $\underline{\underline{g}}_1$  und  $\underline{\underline{g}}_2$  besitzen bezüglich  $\underline{\underline{D}}$  und  $\underline{\underline{d}}$  dieselbe Potenzabhängigkeit. In der CASPT2[ $\underline{\underline{g}}_3$ ]–Variante wird dagegen eine andere Potenzabhängigkeit verwendet:

$$\underline{\underline{g}}_3 = -\frac{1}{2} (\underline{\underline{D}}\underline{\underline{d}}) \underline{\underline{K}} (\underline{\underline{D}}\underline{\underline{d}}) \quad . \quad (3.73)$$

Im *high spin open shell*–Fall wird dieselbe Korrektur (3.71) zu  $\underline{\underline{f}}'$  wie bei  $\underline{\underline{g}}_1$  und  $\underline{\underline{g}}_2$  erhalten. Für eine übliche CASSCF-WF führt die höhere Potenzabhängigkeit von  $\underline{\underline{g}}_3$  jedoch zu einer geringeren Korrektur in  $\underline{\underline{f}}'$ , als bei  $\underline{\underline{g}}_1$  und  $\underline{\underline{g}}_2$ . Auch durch  $\underline{\underline{g}}_3$  wird nur der aktiv–aktiv–Unterblock der Fockmatrix modifiziert.

In praktischen Berechnungen zeigen alle drei Varianten ungefähr dieselben Ergebnisse. Dies ist in erster Linie eine Anhebung der Totalenergie für *open shell* Systeme gegenüber CASPT2[0]. Als Nachteil der Methode muss erwähnt werden, dass durch die Absenkung der MO-Energien der aktiven MOs die Möglichkeit von *intruder states* (siehe nächstes Kap.) aus inaktiv–aktiv Anregungen zunimmt [84], was zu Problemen führen kann, wenn sich inaktive MOs nahe an der Untergrenze des AS befinden. Diese Problematik führte auch zu einer eingeschränkten Nutzbarkeit der CASPT[ $\underline{\underline{g}}$ ]–Varianten in der vorliegenden Arbeit.

### 3.2.3 LS-CASPT2

In der *level shift*(LS)-CASPT2 Methode [85] wird – ähnlich wie in den CASPT2[ $\underline{\underline{g}}$ ]–Varianten – eine Modifikation des Hamiltonoperators nullter Ordnung vorgenommen. Diese Modifikation ist jedoch weniger physikalisch motiviert, sondern erfolgt primär aus der Zielsetzung der Eliminierung von *intruder states*. Das *intruder state*–Problem ergibt sich aus der störungstheoretischen Abschätzung der WF-Korrektur (3.51). Die normierte, totale CASPT2–WF kann geschrieben werden als

$$|\Psi^{\text{PT2}}\rangle = C^{(0)}|\Psi_0\rangle + C^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} [|\Psi_0\rangle + \sum_j \tilde{C}_{0j}|\tilde{j}\rangle] \quad , \quad |\tilde{j}\rangle \in V_{SD} \quad . \quad (3.74)$$



Die Expansionskoeffizienten  $\tilde{C}_{0j}$  für eine Funktion  $|\tilde{j}\rangle$  aus der diagonalisierten Basis von  $V_{SD}$  ergeben sich nach (3.61) aus

$$(\tilde{C})_j = -\frac{(\tilde{V})_j}{[\tilde{F}^{\text{diag}} - E_0 \mathbf{1}]_j} \quad . \quad (3.75)$$

Die Bedingung für eine sinnvolle PT-Abschätzung ist  $\tilde{C}_{0j} \ll 1$ , d.h. das Gewicht der Korrektur muss gegenüber dem der Referenzfunktion in der totalen WF (3.74) gering bleiben. Funktionen  $|\tilde{j}\rangle$ , die diese Bedingung nicht erfüllen werden als *intruder states* bezeichnet. *Intruder states* sind Artefakte der Störentwicklung. Im Gegensatz zu MP2, wo i.d.R. der energetisch wohlseparierte elektronische GZ betrachtet wird und *intruder states* eine seltene Ausnahme darstellen, werden diese bei der Beschreibung elektronisch angeregter Zustände mit dem CASPT2-Verfahren häufig gefunden. In Bezug auf ein Versagen des Störansatzes können zwei Fälle unterschieden werden: Im ersten Fall ist der Zähler in (3.75) groß (bei großem oder kleinem Nenner). Dies impliziert eine starke Wechselwirkung zwischen  $|\Psi_0\rangle$  und  $|\tilde{j}\rangle$ , die explizit, d.h. variational, berücksichtigt werden sollte und bedeutet letztendlich, dass der AS in der vorgelagerten CASSCF-Rechnung falsch gewählt wurde. In diesem Fall kann nur die Erweiterung des AS um die relevanten MOs Abhilfe schaffen.

Im zweiten Fall ist der Zähler in (3.75) klein (schwache WW), doch wird die Energiedifferenz zwischen dem Erwartungswert der Referenzfunktion  $E_0$  und dem Eigenwert von  $|\tilde{j}\rangle$  mit  $\hat{F}$  im Nenner zufällig noch kleiner. Eine zufällige Entartung der Energien führt zu einer Singularität in (3.75) und damit zu einem dominierenden Gewicht von  $|\tilde{j}\rangle$  in der normierten WF (3.74). Ein solcher Fall tritt z.B. häufig bei der Berechnung von niedrigliegenden, angeregten Valenzzuständen unter Anwesenheit von stark diffusen Rydberg-Basisfunktionen auf. Die Rydberg-Zustände liegen bei den meisten Molekülen oberhalb der interessierenden Valenzzustände. Die ersten Rydberg-MOs einer HF-Rechnung liegen jedoch meist unterhalb der antibindenden Valenz-MOs. Um eine korrekte Reihenfolge von Valenz- und Rydbergzuständen zu erhalten, ist eine ausgedehnte Berücksichtigung von dynamischer Korrelation notwendig. Bei den vergleichsweise niedrigen Expansionslängen der CASSCF-WFn fallen Rydberg- und Valenzzustände dagegen oft in gleiche Energiebereiche, weswegen zufällige Entartungen im Nenner des Störterms (3.75) möglich werden. Das Problem ließe sich prinzipiell analog wie im ersten Fall beheben, doch ist die Erweiterung des AS in der Praxis durch dessen strikte Größenlimitierung (siehe Kap.3.1.1) oft unmöglich. Der alternative Ansatz des LS-CASPT2-Verfahrens besteht darin, die zufällige Entartung durch eine kleine Energieverschiebung (*level shift*)  $\varepsilon$  im Nenner von (3.75) aufzuheben. Formal sauber wird  $\varepsilon$  über eine Modifikation von  $H_0$  in (3.49) eingeführt

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} (\hat{F} + \varepsilon) \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \dots \hat{F} \hat{P}_{TQ} \dots \quad . \quad (3.76)$$



Damit geht (3.75) über in

$$({}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}})_j = - \frac{(\tilde{\underline{\underline{V}}})_j}{[{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} + (\varepsilon - E_0) \underline{\underline{1}}]_j} . \quad (3.77)$$

Für die Energie wird entsprechend (3.62) erhalten:

$${}^\varepsilon E_0^{(2)} = - \sum_{j=1}^M \frac{|\tilde{\underline{\underline{V}}}_j|^2}{[{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} + (\varepsilon - E_0) \underline{\underline{1}}]_j} . \quad (3.78)$$

Die zufällige Entartung kann somit aufgehoben werden, jedoch ist die berechnete Energiekorrektur  ${}^\varepsilon E_0^{(2)}$  nun abhängig von  $\varepsilon$ . (In der Praxis ist  ${}^\varepsilon E_0^{(2)}$  näherungsweise eine *lineare* Funktion von  $\varepsilon$ .) Eine Festlegung von  $\varepsilon$  wäre daher mit Willkür behaftet und wenig sinnvoll. Aus diesem Grund wird eine *a posteriori*-Transformation vollzogen, die  ${}^\varepsilon E_0^{(2)}$  näherungsweise auf den Wert zurücksetzt, der ohne LS und in Abwesenheit von *intruder states* erhalten werden würde. Es resultiert die sog. *level shift korrigierte Energiekorrektur zweiter Ordnung*  ${}^{LS} E_0^{(2)}$ , die definiert ist als

$${}^{LS} E_0^{(2)} = {}^\varepsilon E_0^{(2)} - \varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \underline{\underline{S}} \tilde{\underline{\underline{C}}} = {}^\varepsilon E_0^{(2)} - \varepsilon \left( \frac{1}{\varepsilon \omega} - 1 \right) . \quad (3.79)$$

In diesem Ausdruck ist  $\varepsilon \omega$  das Referenzgewicht der Referenzfunktion  $\Psi_0$ , das sich aus (3.74) unter Verwendung der Koeffizienten  $(\tilde{\underline{\underline{C}}})_j$  aus Gl. (3.77) ergibt. In der Literatur wird keine Ableitung von Gl. (3.79) gegeben. Um ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Näherungen zu erreichen, wird im Folgenden eine Ableitung vorgestellt.

Die Störgleichungen erster Ordnung für den Ansatz mit LS und den Ansatz ohne LS sind nach (3.61) gegeben durch:

$$[{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}} + \varepsilon \underline{\underline{1}}] {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} = -\tilde{\underline{\underline{V}}} , \quad (3.80a)$$

$$[\tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] \tilde{\underline{\underline{C}}} = -\tilde{\underline{\underline{V}}} . \quad (3.80b)$$

Wegen  $E_0^{(2)} = -\tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \tilde{\underline{\underline{V}}}$  und  ${}^\varepsilon E_0^{(2)} = -{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \tilde{\underline{\underline{V}}}$  folgt

$${}^\varepsilon E_0^{(2)} = {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger [{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}} + \varepsilon \underline{\underline{1}}] {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} = {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger [{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} + \varepsilon {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \underline{\underline{1}} {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} \quad (3.81a)$$

$$E_0^{(2)} = \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger [\tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] \tilde{\underline{\underline{C}}} . \quad (3.81b)$$

Erweitern von (3.81a) mit  $\tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger$  von links und mit  $\tilde{\underline{\underline{C}}}$  von rechts bzw. Erweitern von (3.81b) mit  ${}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger$  von links und mit  ${}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}$  von rechts führt zu

$$\tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger {}^\varepsilon E_0^{(2)} \tilde{\underline{\underline{C}}} = \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger [{}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger + \varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \underline{\underline{1}} {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \quad (3.82a)$$

$${}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger E_0^{(2)} {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}} = \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger [\tilde{\underline{\underline{F}}}^{\text{diag}} - E_0 \underline{\underline{1}}] {}^\varepsilon \tilde{\underline{\underline{C}}}^\dagger \tilde{\underline{\underline{C}}} . \quad (3.82b)$$

Das Eigenwertspektrum der diagonaldominierten Fockmatrix  $\underline{\underline{F}}'$  in (3.59) wird durch Addition von  $\varepsilon$  im Wesentlichen nur um diesen konstanten Betrag verschoben. Daher gilt in guter Näherung stets

$$\varepsilon \underline{\underline{\tilde{F}}}^{\text{diag}} \approx \underline{\underline{\tilde{F}}}^{\text{diag}} \quad . \quad (3.83)$$

Somit lässt sich (3.82b) einsetzen in (3.82a):

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger \varepsilon E_0^{(2)} \underline{\underline{\tilde{C}}} &\approx \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger E_0^{(2)} \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}} + \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger \overbrace{\varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger \underline{\underline{1}} \underline{\underline{\tilde{C}}}}^{\underline{\underline{S}}} \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}} \\ \Leftrightarrow \varepsilon E_0^{(2)} \cdot 1 &= E_0^{(2)} \cdot 1 + \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger \underline{\underline{S}} \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}} \\ \Leftrightarrow E_0^{(2)} &= \varepsilon E_0^{(2)} - \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger \underline{\underline{S}} \varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}} \quad . \end{aligned} \quad (3.84)$$

Die Überlappmatrix  $\underline{\underline{S}}$  ist ein Maß dafür, inwieweit die WF-Korrekturen erster Ordnung mit und ohne LS miteinander übereinstimmen. In (3.84) ist die Energie zweiter Ordnung bis auf die Näherung in (3.83) exakt. Vergleich von (3.79) und (3.84) zeigt eine Übereinstimmung der LS-korrigierten Energie  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  mit der exakten Energie zweiter Ordnung  $E_0^{(2)}$  bis auf die Ersetzung von  $\underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger$  durch  $\varepsilon \underline{\underline{\tilde{C}}}^\dagger$ . Die Motivation für diese Näherung kann aus der Betrachtung des Überlapps der totalen CASPT2-WFn  $\varepsilon \Psi^{\text{PT2}}$  und  $\Psi^{\text{PT2}}$  mit bzw. ohne LS gewonnen werden. Gemäß (3.74) wird erhalten

$$\langle \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} | \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} \rangle = \langle \varepsilon C^{(0)} \Psi_0 + \varepsilon C^{(1)} \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon C^{(0)} \Psi_0 + \varepsilon C^{(1)} \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow 1 &= |\varepsilon C^{(0)}|^2 \underbrace{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}_1 + \varepsilon C^{(0)*} \varepsilon C^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_0 | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle}_0 + \\ &\quad \varepsilon C^{(1)*} \varepsilon C^{(0)} \underbrace{\langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \Psi_0 \rangle}_0 + |\varepsilon C^{(1)}|^2 \langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{|\varepsilon C^{(0)}|^2} - 1 = |\varepsilon C^{(1)}|^2 \langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.87)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\varepsilon \omega} - 1 = \varepsilon C^{(1)*} \langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \varepsilon C^{(1)} \quad . \quad (3.88)$$

Beziehung (3.88) zeigt die Gültigkeit der rechten Gleichheit in (3.79) unter der Annahme  $\langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle$ . Nun wird der gemischte Überlapp betrachtet:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{\text{PT2}} | \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} \rangle &= \langle C^{(0)} \Psi_0 + C^{(1)} \Psi^{(1)} | \varepsilon C^{(0)} \Psi_0 + \varepsilon C^{(1)} \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \\ &= C^{(0)*} \varepsilon C^{(0)} \underbrace{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}_1 + C^{(0)*} \varepsilon C^{(1)} \underbrace{\langle \Psi_0 | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle}_0 + \\ &\quad C^{(1)*} \varepsilon C^{(0)} \underbrace{\langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \Psi_0 \rangle}_0 + C^{(1)*} \varepsilon C^{(1)} \langle \varepsilon \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (3.89)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\langle \Psi^{\text{PT2}} | \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} \rangle}{C^{(0)*} \varepsilon C^{(0)}} - 1 = C^{(1)*} \langle \Psi^{(1)} | \varepsilon \Psi^{(1)} \rangle \varepsilon C^{(1)} \quad . \quad (3.90)$$

Die rechte Seite von (3.90) ist in der Basis der orthogonalisierten Funktionen aus  $V_{SD}$  identisch mit  $\tilde{\underline{C}}^\dagger \underline{S}^\varepsilon \tilde{\underline{C}}$ , dem Teilausdruck in der exakten Formulierung der Energie zweiter Ordnung in (3.84). Für Fälle, in denen keine *intruder states* auftreten, ist es erwünscht, dass  ${}^{LS}E_0^{(2)} \approx E_0^{(2)}$  gilt. Somit müssen die Ausdrücke in (3.88) und (3.90) ineinander übergehen. Die Berechnung der LS-korrigierten Energie  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  fußt also auf der Annahme

$$\frac{\langle \Psi^{\text{PT2}} | \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} \rangle}{C^{(0)*} \varepsilon C^{(0)}} \approx \frac{\langle \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} | \varepsilon \Psi^{\text{PT2}} \rangle}{\varepsilon C^{(0)*} \varepsilon C^{(0)}} = \frac{1}{\varepsilon \omega} \quad . \quad (3.91)$$

Der Ausdruck ist explizit lediglich von der WF abhängig. Da gezeigt werden kann, dass sich leichte Fehler in der WF erst in höherer ( $(2n+1)$ -ter) Ordnung in der Energie auswirken [65], ist  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  eine brauchbare Näherung zu  $E_0^{(2)}$  für Bereiche, in denen kein *intruder state* auftaucht. Zwar wird in der Praxis weiterhin eine schwache systematische LS-Abhängigkeit von  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  gefunden (mit zunehmendem LS wird  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  kleiner), bei den üblichen *shifts* zwischen 0.1 und 0.5 a.u. treten jedoch typischerweise Fehler in der Energie von weniger als 0.1 eV (3mH) auf [85], was relativ zur generellen Genauigkeit des Verfahrens nicht gravierend erscheint. Für den Fall, dass auf CASPT2[0]-Niveau *intruder states* auftreten, ist eine Übereinstimmung von  ${}^{LS}E_0^{(2)}$  mit  $E_0^{(2)}$  nicht erwünscht. Durch die Ersetzung von  $\tilde{\underline{C}}^\dagger$  durch  $\varepsilon \tilde{\underline{C}}^\dagger$  in (3.84) wird die Singularität entfernt.

Bei Untersuchungen von Potentialflächen mit LS-CASPT2 werden folgende Beobachtungen gemacht: In Regionen, in denen keine *intruder states* auftreten, verlaufen die CASPT2[0]- und die LS-CASPT2-Flächen weitgehend identisch oder zumindest parallel. In Bereichen, in denen (auf CASPT2[0]-Niveau) *intruder states* auftauchen, besitzt die CASPT2[0]-PES artifizielle Singularitäten. Diese können durch einen geeigneten LS entfernt werden. Bei einem ungünstig gewählten LS kann es vorkommen, dass neue Singularitäten an anderen Stellen der PES eingeführt werden [78]. Aus diesem Grund sollten stets verschiedene *level shifts* ausprobiert werden. Bei einem optimal gewählten LS sollte die Energie unbeeinflusst von geringfügigen Variationen des LS bleiben. In der Praxis können die Bereiche, in denen dieser Idealfall gefunden wird, jedoch recht eng ( $\approx 0.1$  a.u.) sein.

Als Qualitätskriterium für die Güte der Störentwicklung kann das Gewicht  $\varepsilon \omega = (\varepsilon C^{(0)})^2$  der Referenzfunktion in der CASPT2-WF (3.74) herangezogen werden. Bei einer vernünftigen Störentwicklung korrespondiert  $\varepsilon \omega$  näherungsweise mit der Anzahl  $N$  korrelierter Elektronen [86]

$$\varepsilon \omega = (1 + \alpha)^{N/2} \quad . \quad (3.92)$$

Hierin ist  $\alpha$  eine Konstante mit einem Wert um 0.01–0.02. Tritt in der Praxis ein deutlich geringeres Gewicht auf, so deutet dies auf *intruder states* hin. Spezifischere Kriterien, anhand derer sich konkrete *intruder states* sowie die Art ihrer Wechselwirkung mit  $\Psi_0$  identifizieren lassen, können dem CASPT2-Programmoutput entnommen werden: So werden kleine Nenner (ohne LS) und große Energiebeiträge der Komponenten

aus (3.78) ausgegeben, starke Wechselwirkungen  $(\tilde{V})_j$  (rechte Gleichungsseite von (3.80a)) sowie große Koeffizienten  $\tilde{C}_{0j}$  in (3.77). Eine grobe Richtlinie besagt, dass der Koeffizient einer Funktion  $|\tilde{j}\rangle \in V_{SD}$  nicht größer als 0.05–0.10 werden sollte [86]. Bei der Berechnung von relativen Energien zwischen zwei CASPT2–Zuständen sollten beide Zustände mit demselben LS berechnet werden, und beide Zustände sollten ungefähr dasselbe Referenzgewicht (innerhalb weniger Prozent) aufweisen. Auch sollten die aus der CASPT2–WF erhaltenen natürlichen Besetzungszahlen der externen MOs keine deutlich von Null abweichenden Werte besitzen.

### 3.2.4 Multistate CASPT2

Alle bisher beschriebenen CASPT2–Varianten besitzen eine einzelne CASSCF-WF als Referenzfunktion und werden daher auch als *single state* CASPT2–Verfahren bezeichnet [87]. In Fällen, in denen eine einzelne Referenzfunktion keine gute Näherung darstellt, produzieren die *single state* CASPT2 Varianten keine sinnvollen Ergebnisse. So tritt insbesondere in der Nähe von konischen Durchschneidungen oder bei vermiedenen Kreuzungen eine starke Mischung von Zuständen auf. Handelt es sich dabei um Zustände mit stark unterschiedlichem Charakter (stark unterschiedliche dynamische Korrelationsbeiträge, z.B. von ionischen oder valenzartigen Zuständen), so wird i.A. auf CASSCF–Niveau der Kreuzungspunkt an einer falschen Stelle der PES resultieren. Mit einer nachfolgenden *single state* CASPT2–Behandlung kann dieses Problem nicht behoben werden, da die CASPT2–Kurve aufgrund der Vorgabe einer in der PT–Prozedur unveränderlichen CAS–Referenzfunktion im Wesentlichen parallel zur CASSCF–Kurve verläuft. In pathologischen Fällen, wie z.B. bei der Potentialkurve von Lithiumfluorid, können auf CASPT2–Niveau statt einer vermiedenen Kreuzung sogar mehrfache Kreuzungen von Potentialkurven auftreten [88]. Das Problem zweier angeregter Zustände, die charakterlich verschieden sind, tritt auch bei der simultanen Berechnung von Valenz- und Rydbergzuständen auf. Neben einer falschen Voraussage der Energie können auch weitere molekulare Eigenschaften, wie z.B. Übergangsmomente betroffen sein. Eine ausführliche Diskussion von Artefakten, die in der Nähe von vermiedenen Kreuzungen durch eine störungstheoretische Behandlung mit einem *single state*-Ansatz erhalten werden können, geben Spiegelmann und Malrieu [79, 89].

Die korrekte Behandlung solcher Probleme erfordert eine Methode, die eine explizite Berücksichtigung der Wechselwirkung dynamisch korrelierter WFn gestattet. Dies impliziert bei Ansätzen, die auf dem Konzept eines Referenzraums basieren, dass es möglich sein muss, die Referenzfunktion(en) zu reajustieren. Die konzeptionell einfachste Möglichkeit besteht in einem MR-SDCI–Ansatz mit einer expliziten Diagonalisierung der Zustände im Raum  $V_0 \cup V_K \cup V_{SD}$ . Aufgrund des großen Aufwands ist dieser Ansatz jedoch nur für sehr kleine Moleküle traktabel. Weniger aufwändig gestaltet sich (bei Beschränkung auf niedrige Störordnungen) die sog. *Multi Reference Perturbation Theory* (MR-PT) [90], die eine frühe Variante einer der zahlreichen Anwendungen von quasientarteter PT (QDPT) [91, 79, 80, 84, 92] auf CI–WFn darstellt. Hier wird eine ef-

effektive<sup>22</sup> Hamiltonmatrix  $\underline{\underline{H}}^{\text{eff}}$  im Raum der CASSCF-CSFs ( $\dim(V_0 \cup V_K)$ ) aufgestellt, in der die Wechselwirkung der Funktionen aus  $V_{SD}$  mit den CSFs des Referenzraums störungstheoretisch berücksichtigt wird. Sodann wird  $\underline{\underline{H}}^{\text{eff}}$  diagonalisiert. Die Definition für  $\underline{\underline{H}}^{\text{eff}}$  ist im MR-PT Ansatz unabhängig vom Referenzzustand.

Bei der MR-PT Methode stellt das Auftreten von *intruder states* das größte Problem dar. Da  $\hat{H}_0$  in der Störentwicklung in gewissen Grenzen frei wählbar ist (es muss lediglich  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$  gelten), besteht ein Ansatz zur Verminderung des Problems in einer geeigneten Modifikation des Hamiltonoperators nullter Ordnung<sup>23</sup>. Im Gegensatz zu MR-PT wird beim *multi-state*(MS)-CASPT2–Verfahren [87] daher ein *zustandsabhängiger Multipartitionierungsansatz* [92, 84] verwendet, bei dem die *intruder state*–Problematik durch die Wahl eines für die einzelnen Referenzzustände *individuellen*  $\hat{H}_0$  vermindert wird. Dies impliziert – im Gegensatz zu MR-PT – einen vom Referenzzustand  $\Psi_i$  abhängigen, effektiven Hamiltonoperator  $\hat{H}_i^{\text{eff}}$ . Dieser operiert beim MS-CASPT2 Verfahren in einem Zustandsraum (keinem CSF–Raum!)  $V_0$ , der von zwei oder mehreren orthogonalen *state average*-CASSCF–Zuständen  $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_n$  aufgespannt wird.  $\hat{H}_i^{\text{eff}}$  wird störungstheoretisch bis in zweite Ordnung entwickelt ( $\Rightarrow \hat{H}_i^{(2),\text{eff}}$ ) und wird so gewählt, dass er die Projektion der exakten<sup>24</sup> dynamisch korrelierten WFn in den Unterraum der Referenzzustände darstellt. Es resultiert eine sehr kleine, effektive Hamiltonmatrix  $\underline{\underline{H}}^{(2),\text{eff}}$  ( $\dim(n+1) \times (n+1)$ ), die problemlos diagonalisiert werden kann. Als Effekt wird eine WW der *state average*-Zustände im Raum  $V_{SD}$  via  $\hat{H}^{(2),\text{eff}}$  erreicht, die näherungsweise mit der vollständigen WW der exakten Zustände übereinstimmt. Im MS-CASPT2–Verfahren wird die bereits in den *single state* CASPT2 Verfahren erwähnte interne Kontraktion beibehalten, was zu einer wesentlichen Aufwandsverminderung gegenüber CSF–basierten Ansätzen führt. Neben diesen Vorteilen existieren jedoch auch eine Reihe von Nachteilen. Eine ausführliche Diskussion und Vergleiche zwischen verschiedenen Varianten von QDPT werden in [92, 80, 93] gegeben.

In der konkreten Realisierung gestaltet sich eine MS-CASPT2-Rechnung nur unwesentlich aufwändiger als die Summe der einzelnen *single state*-CASPT2–Rechnungen<sup>25</sup>. Es wird derselbe Hamiltonoperator nullter Ordnung wie im *single state*-Ansatz verwendet<sup>26</sup>. Die Diagonalelemente von  $\underline{\underline{H}}^{(2),\text{eff}}$  sind folglich durch die totalen

<sup>22</sup>Die Ableitungen der MR-PT und der MS-CASPT2–Methode basieren auf dem *Formalismus des Effektiven Operators*. Grundidee ist hier, dass die Wirkung eines wahren Operators, der im vollständigen Hilbertraum operiert, durch einen “effektiven” Operator reproduziert werden kann, der nur in einem Modellraum (Unterraum) operiert. Die Grundlagen des Formalismus werden in Anhang B skizziert.

<sup>23</sup>Dieser Gedanke ist völlig analog zu den geschilderten Modifikationen von  $\hat{H}_0$  bei den *single state*-CASPT2–Varianten.

<sup>24</sup>Unter “exakt” wird in diesem Zusammenhang die totale CASPT2-WF verstanden.

<sup>25</sup>Die Aussage trifft auf die Formulierung gemäß [87] zu, nach der die Methode auch in das MOLCAS-Programm implementiert wurde. In einer früheren Publikation [94] werden aufwändigere MS-CASPT2 Gleichungen präsentiert.

<sup>26</sup> $\hat{H}_0$  ist im Gegensatz zum Vorschlag in [92] somit nichtdiagonal.

*single state* CASPT2–Energien gegeben

$$\langle \Psi_i | H^{(2),\text{eff}} | \Psi_i \rangle = \underbrace{E_i^{(0)} + E_i^{(1)}}_{E_i^{\text{CASSCF}}} + E_i^{(2)} \quad i = 0, 1, 2 \dots n. \quad (3.93)$$

Die Nebendiagonalelemente stellen Matrixelemente des Hamiltonoperators zwischen CASSCF-WFn und Funktionen des *first order interaction space* dar [79]:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H^{(2),\text{eff}} | \Psi_j \rangle &= \langle \Psi_i | H' \Omega_j^{(1)} | \Psi_j \rangle \\ &= \sum_{r \in V_{SD}} \frac{\langle \Psi_i | H' | \tilde{r} \rangle \langle \tilde{r} | H' | \Psi_j \rangle}{E_j^{(0)} - E_r^{(0)}} \quad i, j = 0, 1, 2 \dots n. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Da in (3.94) explizit die Energie  $E_j^{(0)}$  des CASSCF-Ket-Zustands auftaucht, ist die resultierende Matrix  $\underline{H}^{(2),\text{eff}}$  i.A. nichthermitisch, so dass Probleme bei der Ermittlung der Eigenwerte und Eigenvektoren auftreten können [32]. In der Praxis ist die Matrix jedoch sehr klein und diagonaldominiert, weswegen die Lösungen in guter Näherung durch Mittelung der Nebendiagonalelemente  $(\underline{H}^{(2),\text{eff}})_{ij} = [(\underline{H}^{(2),\text{eff}})_{ij} + (\underline{H}^{(2),\text{eff}})_{ji}]/2$  und nachfolgende Jacobi-Diagonalisierung erhalten werden. Damit ergibt sich ein Satz von Eigenwerten und Eigenfunktionen

$$\hat{H}^{(2),\text{eff}} |\Psi_p\rangle = \lambda_p^{(2)} |\Psi_p\rangle \quad . \quad (3.95)$$

Hierin ist  $\lambda_p^{(2)} = E_p^{\text{MSPT2}}$  die totale MS-CASPT2-Energie und  $|\Psi_p\rangle$  die Projektion der  $p$ -ten MS-CASPT2-WF in den Raum  $V_0$ . Die  $p$ -te MS-CASPT2-WF kann formal geschrieben werden als

$$\Psi_p^{\text{MSPT2}} = |\Psi_p\rangle + \chi_p \quad (3.96)$$

$$= \sum_i^n C_{pi} |\Psi_i\rangle + \chi_p, \quad (3.97)$$

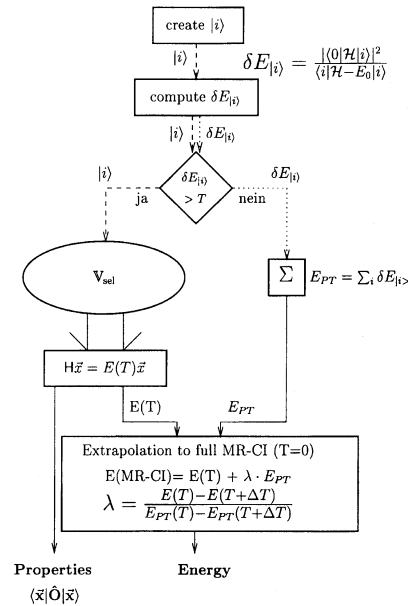
wobei  $\chi_p$  die WF–Korrektur erster Ordnung für den  $p$ -ten Zustand darstellt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass  $\chi_p$  im Laufe der Rechnung nicht explizit aufgestellt wird und somit die vollständige MS-CASPT2–WF nach vollendeter Rechnung i.A. nicht zur Verfügung steht. Dieser Informationsverlust<sup>27</sup> ergibt sich aus dem Effektiv-Operator-Ansatz [79]. Die sich aus (3.95) ergebenden Projektionen  $|\Psi_p\rangle$  werden auch als *Modellzustände* (siehe Anhang B) oder *Perturbation Modified-CAS* (PMCAS)-Referenzfunktionen bezeichnet. Sie sind Linearkombinationen der CASSCF–Referenzfunktionen  $|\Psi_i\rangle$ , die in die MS-CASPT2-Rechnung Eingang gefunden haben. Hieraus wird ersichtlich, dass bei der MS-CASPT2-Methode – im Gegensatz zu den *single state*-Varianten – auch der *Referenzfunktionsanteil* der Gesamt-WF rejustiert werden kann.

<sup>27</sup>Der Verlust ist zu verkraften, wenn man sich nur für Energien oder für solche Erwartungswerte interessiert, die relativ tolerant gegenüber Korrelationseffekten sind.



### 3.2.5 MR-CI

Hinter dem Akronym MR-CI verbirgt sich, analog wie beim soeben besprochenen CASPT2-Verfahren, eine Mehrzahl an Varianten [95, 79] einer Methode. Auch in anderer Hinsicht weist die MR-CI-Methode Ähnlichkeiten mit den MR-PT-Methoden wie CASPT2 auf. Sie basiert wie diese auf einer multikonfiguralen Referenz-WF  $\Psi_0$ , die variational aus einem Unterraum  $V_0$  aller möglichen Anregungen erhalten wird. Ebenfalls gemeinsam ist den Methoden, dass durch Expansion in die zu  $V_0$  komplementäre Mehrteilchenbasis  $V_K$  eine verbesserte Beschreibung von  $\Psi_0$  erreicht werden soll und dass aufgrund der Nichtrealisierbarkeit des FCI eine Teilmenge von Anregungen aus  $V_K$  – typischerweise nur Ein- und Zweifachanregungen  $V_{SD}$  (relativ zu  $\Psi_0$ ) – erzeugt wird. Beim *nicht-selektierenden* MR-CI Verfahren wird nun die CI-Matrix diagonalisiert<sup>28</sup>. Außer bei kleinen Systemen ist aber selbst bei Beschränkung auf  $V_0 \cup V_{SD}$  eine Diagonalisierung nicht mehr möglich. Eine Möglichkeit der Aufwandsverminderung besteht in der Verwendung von CI-Kontraktionsschemata [67]. Alternativ können *individuell selektierende MR-CI*-Verfahren formuliert werden, bei denen aus der Menge der erzeugten Konfigurationen (CSFs) die wichtigsten CSFs ausgewählt und einer Diagonalisierung unterworfen werden, während der Beitrag der weniger wichtigen CSFs störungstheoretisch abgeschätzt wird. Abb.3.2 zeigt ein typisches individuell selektierendes MR-CI Schema.



**Abb. 3.2:** Flussdiagramm der individuell-selektierenden MR-CI Prozedur (entnommen aus [95]). Das Selektionskriterium für eine CSF ist der nach Störungstheorie zweiter Ordnung abgeschätzte Energiebeitrag zur Referenzfunktion (vgl. Gl.(3.78)).

<sup>28</sup>Diese Formulierung ist nicht wörtlich zu verstehen. Alle modernen MR-CI Verfahren funktionieren nach dem *direct CI*-Prinzip [96]; in aller Regel werden unter Verwendung des Davidson-Algorithmus [97] nur die niedrigsten Eigenwerte und -vektoren des Eigenwertproblems erhalten.

Sowohl MR-CI- als auch die MR-PT-Verfahren verwenden also eine Kombination von PT und CI. Der formale Unterschied zwischen den beiden Ansätzen besteht in der Art und Weise, wie die Unterteilung in den variational und den störungstheoretisch zu behandelnden Raum vollzogen wird [95]: Bei MR-PT wird die Einteilung *a priori* auf MO-Ebene durch Wahl eines AS festgelegt, während sie bei MR-CI flexibler erst durch die Selektionsprozedur auf CSF-Niveau erfolgt. Weniger formal ausgedrückt besteht der Grundgedanke des MR-CI-Verfahrens darin, eine störungstheoretische Behandlung soweit wie möglich zu vermeiden und mit der größtmöglichen Erweiterung des CSF-Satzes eine Diagonalisierung der CI-Matrix zu vollziehen. MR-CI kann aus diesem Grund als die prinzipiell aufwändigere Methode angesehen werden, die die genaueren Ergebnisse liefern kann. In der Praxis trifft diese Aussage zweifelsohne auf Berechnungen an kleineren Molekülen zu. Für größere Systeme werden individuell selektierende MR-CI-Rechnungen i.d.R. jedoch schnell so aufwändig, dass eine Beschränkung auf kleinere Basissätze und/oder kleinere Referenzfunktionsräume als bei der CASSCF/CASPT2 Kombination notwendig ist. Bei einem nach Energiekriterien selektierenden MR-CI wird ferner eine gewisse Willkür offenbar, denn im Energiespektrum existiert kein ausgezeichneter Punkt der sich für einen Cutoff in besonderer Weise anbieten würde [60]. Ein willkürlich festgesetzter Grenzwert (*threshold*  $T$  in Abb.3.2) kann zu Unstetigkeiten bei der Berechnung von Potentialkurven führen [79]. Ein weiteres Problem der MR-CI-Ansätze stellt die mangelnde *size extensivity* dar, auch wenn hierfür einige Korrekturvorschläge gemacht wurden [95, 98].

### 3.3 Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wird ein molekulares System durch die Elektronendichte (kurz: Dichte)  $\rho(\underline{r}) = N \int \cdots \int |\Psi|^2 d\sigma_1 dq_2 \cdots dq_2$  charakterisiert. Diese Größe ist lediglich von einer Ortskoordinate  $\underline{r}$  einer Testladung abhängig und bietet gegenüber der gewöhnlichen Charakterisierung des Systems über eine Wellenfunktion,  $\Psi(\underline{q}, \underline{R})$ , formal den Vorteil einer geringeren Anzahl von unabhängigen Variablen. Die DFT in ihrer heute gebräuchlichen Form basiert auf zwei Theoremen von Hohenberg und Kohn [99].

Im Rahmen des *ersten Hohenberg-Kohn-Theorems* (HK-I: “Die Elektronendichte  $\rho(\underline{r})$  bestimmt das externe Potential  $v(\underline{R})$  bis auf eine additive Konstante eindeutig.”) wird bewiesen<sup>29</sup>, dass  $\rho$  die Elektronenanzahl  $N$ , die Kernanordnung  $\underline{R}$  und die Kernladungen  $Z_K$  ( $K = 1, 2, \dots, M$ ) eindeutig definiert. Dies sind die drei Parameter, die bei WF-basierten Verfahren notwendig und hinreichend sind, um für das System die WF eines nichtentarteten (*closed shell*) GZ aufzufinden. Durch die Kernanordnung und die

<sup>29</sup>Der auf dem Variationsprinzip basierende Beweis wird - da in zahlreichen Abhandlungen über DFT, z.B. [15, 100, 101], präsentiert - an dieser Stelle nicht geführt.



Kernladungen wird das *externe Potential*

$$v_{ext}(r_i) = - \sum_K \frac{Z_K}{|r_i - R_K|} \quad (3.98)$$

festgelegt<sup>30</sup>, das auf ein herausgegriffenes Elektron  $i$  wirkt. Somit besteht nach HK-I ein Homomorphismus zwischen Dichte, externem Potential und Grundzustandswellenfunktion

$$(\text{HK-I}) \quad \leftrightarrow \quad (\rho(r) \leftrightarrow v_{ext}(r) \leftrightarrow \Psi_0) \quad , \quad (3.99)$$

so dass die WF als Funktional der Dichte dargestellt werden kann

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho] \quad . \quad (3.100)$$

Folglich sind auch sämtliche (molekularen) Eigenschaften des GZ, wie z.B. die kinetische Energie der Elektronen  $T_e[\rho]$ , die potentielle Energie  $V[\rho]$  oder die Gesamtenergie  $E[\rho]$ , als Funktionale der Dichte berechenbar, denn der Erwartungswert des zugehörigen Operators  $\hat{O}$  lässt sich schreiben als

$$O[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{O} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad . \quad (3.101)$$

Das *zweite Hohenberg-Kohn-Theorem* (HK-II) besagt, dass für eine genäherte Dichte  $\tilde{\rho}$ , die unter Berücksichtigung des exakten externen Potentials den Randbedingungen  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  ( $r \in \mathbb{R}^3$ ) und  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$  genügt, ein Variationsprinzip gilt:

$$E_v[\tilde{\rho}] = \langle \Psi_0[\tilde{\rho}] | \hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\tilde{\rho}] \rangle \geq E_0 \quad (3.102)$$

$$\text{mit } \hat{V}_{eK} = \hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad . \quad (3.103)$$

Das Energiefunktional  $E_v[\tilde{\rho}]$ , das aus der genäherten Dichte bzw. der genäherten GZ-WF  $\Psi_0[\tilde{\rho}]$  erhalten wird, hat die exakte nichtrelativistische Energie  $E_0$  des GZ als untere Grenze.

Das Gesamtenergiefunktional lässt sich schreiben als

$$E_v[\rho] = \underbrace{V_{eK}[\rho]} + \underbrace{T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]} \quad (3.104)$$

$$= \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad . \quad (3.105)$$

Dabei ist das sog. *Hohenberg-Kohn-Funktional*  $F_{HK}[\rho]$  unabhängig vom externen Potential, und somit ein *universelles* Funktional der Dichte. Das exakte  $F_{HK}[\rho]$  konnte bis heute nicht bestimmt werden. Die wesentliche Aufgabe bei der Entwicklung der DFT besteht im Auffinden guter Approximationen zu  $F_{HK}[\rho]$ . Praktisch alle gegenwärtigen quantenchemischen Berechnungen verwendeten hierzu den *Kohn-Sham-Ansatz*.

<sup>30</sup>Im Folgenden wird der Formalismus für die üblichen quantenchemischen Berechnungen von freien Molekülen beschrieben. In diesem Fall ist das externe Potential identisch mit der Kern-Elektron-Wechselwirkung (Gl. (3.98) bzw. (3.103)). Im Allgemeinen beschreibt  $v_{ext}(r_i)$  das von *sämtlichen* äußeren Einflüssen (z.B. eines elektrischen Feldes) herrührende Potential auf ein Elektron  $i$  am Ort  $r_i$  mit Ausnahme von interelektronischen Wechselwirkungen.

**Der Kohn-Sham-Ansatz.** Das Grundkonzept des *Kohn-Sham*(KS)-Ansatzes [102, 103] besteht in der Zerlegung von  $F_{HK}[\rho]$  in bekannte, exakt berechenbare Anteile auf der einen Seite und möglichst kleine, approximative Korrekturterme auf der anderen Seite. Hierzu wird zunächst ein hypothetisches “Auxiliarsystem” aus  $N$  nicht-wechselwirkenden Elektronen in  $N$  Spinorbitalen  $\phi_i$  postuliert. Jedes Elektron bewege sich dabei in demselben externen Potential  $v_s(\underline{r}_i)$ , das in der Weise gewählt ist, dass das Auxiliarsystem dieselbe Elektronendichte wie das korrespondierende, exakte System erzeugt<sup>31</sup>. Aufgrund der Wechselwirkungsfreiheit des Auxiliarsystems ist – in Analogie zum HF-Ansatz – eine Separation des Hamiltonoperators in Einteilchenbeiträge und eine Separation der SGL in Einteilchen-Gleichungen möglich. Die zum Auxiliarsystem gehörige Wellenfunktion lässt sich exakt als Slaterdeterminante darstellen. Die Charakterisierung des Auxiliarsystems (Index “s” für separierbar) ist in den folgenden Gleichungen noch einmal zusammengefasst

$$\hat{H}_s = \sum_i \hat{h}_s(i) = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + v_s(\underline{r}_i) \right) \quad , \quad (3.106)$$

$$\hat{h}_s(1) |\phi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\phi_i(1)\rangle \quad , \quad (3.107)$$

$$\Psi_s = |\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)\rangle \quad , \quad (3.108)$$

$$\rho_s(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\underline{r})|^2 = \rho^{\text{exakt}}(\underline{r}) \quad . \quad (3.109)$$

Bezug nehmend auf das Auxiliarsystem kann das Energiefunktional für das exakte System (Gl.3.104) nun umformuliert werden als:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\underline{r}) v_{\text{ext}}(\underline{r}) d\underline{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (3.110)$$

$$\text{mit } E_{xc}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + \underbrace{(V_{ee}[\rho] - J[\rho])}_{=E_x[\rho] + V_c[\rho]} \quad . \quad (3.111)$$

Die kinetische Energie  $T_s[\rho]$  der wechselwirkungsfreien Elektronen ist, ebenso wie die klassische Coulombenergie  $J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\underline{r}_1) \rho(\underline{r}_2) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2$ , leicht exakt zu bestimmen. In dem *Austausch-Korrelations-Energiefunktional*  $E_{xc}[\rho]$  sind die schwierig zu berechnenden Terme enthalten. Erwähnenswerterweise enthält  $E_{xc}[\rho]$  auch eine Korrektur für die kinetische Energie der Elektronen. Diese kann formal mit  $V_c$  zum Korrelationsenergiefunktional  $E_c[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + V_c$  zusammengezogen werden<sup>32</sup>, womit die in der Literatur häufig verwendete Zerlegung von  $E_{xc}$  in ein Austauschfunktional  $E_x$  und ein Korrelationsfunktional  $E_c$  erreicht wird:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \stackrel{(b)}{=} \int \rho(\underline{r}) \epsilon_x[\rho(\underline{r})] d\underline{r} + \int \rho(\underline{r}) \epsilon_c[\rho(\underline{r})] d\underline{r} \quad . \quad (3.112)$$

<sup>31</sup>Falls ein solches Potential existiert, folgt aus dem HK-I-Theorem, dass es einzigartig ist.

<sup>32</sup>In den derzeit gängigen Dichtefunktionalen wird  $T_e[\rho] - T_s[\rho]$  nicht explizit berücksichtigt.

In (3.112b) wird die Austauschkorrelationsenergie in Termen der *Energiedichte*  $\epsilon$  (=Energie pro Elektron) ausgedrückt. Den weitaus größten Beitrag in  $E_{xc}[\rho]$  macht die Austauschenergie  $E_x[\rho]$  aus. Die Funktionalableitung von  $E_{xc}[\rho]$  nach  $\rho(\underline{r})$  ergibt das *Austausch-Korrelationspotential*

$$v_{xc}(\underline{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} = \epsilon_{xc}[\rho(\underline{r})] + \rho(\underline{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\underline{r})]}{\partial \rho(\underline{r})} \quad . \quad (3.113)$$

Mit Hilfe von  $v_{xc}(\underline{r})$  können für das exakte System nun zu (3.107) analoge Einteilchengleichungen formuliert werden

$$\hat{h}_{KS}(1)|\phi_i(1)\rangle = \epsilon_i|\phi_i(1)\rangle \quad , \quad (3.114)$$

$$\text{mit} \quad \hat{h}_{KS}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \underbrace{\sum_K \frac{Z_K}{r_{1K}} + \int \frac{\rho(\underline{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2}_{v_{xc}(1)} + v_{xc}(1), \quad (3.115)$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_1 + v_{\text{eff}}(1) \quad , \quad (3.116)$$

$$\sum_{i=1}^N |\phi_i(\underline{r})|^2 = \rho^{\text{exakt}}(\underline{r}) \quad . \quad (3.117)$$

Die Gln. (3.114) werden als *Kohn-Sham-Gleichungen* bezeichnet. Der darin enthaltene *Kohn-Sham-Operator*  $\hat{h}_{KS}$  ist ein effektiver Einteilchenoperator. Die Analogie der KS-Gleichungen (3.114) zu den kanonischen HF-Gleichungen (2.29) ist evident. Die KS-Gleichungen können somit auf dieselbe Weise, wie die HF-Gleichungen gelöst werden (LCAO-Entwicklung und SCF-Prozedur, s. Kap.2.4). Wäre das exakte Austausch-Korrelations-Potential  $v_{xc}$  bekannt, so würde aus dem KS-Formalismus die exakte Dichte und die exakte Energie des Systems resultieren. Um eine Abgrenzung der DFT (*universales* Funktional) zu den gewöhnlichen semiempirischen Verfahren zu schaffen, werden DFT- und *ab initio*-Methoden zuweilen gemeinsam als *first principles*-Methoden bezeichnet [15].

Die HK-Theoreme und der KS-Formalismus in der obigen Form gelten nur für den nichtentarteten Grundzustand eines *closed shell*-Systems. Eine Verallgemeinerung der Theoreme auf entartete GZ wurde von Levy präsentiert [104, 105]. Nach Gunnarsson und Lundqvist [106] kann durch die Einführung von Spindichtefunktionalen (SDF)

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho_\alpha(\underline{r}), \rho_\beta(\underline{r})] \quad \text{oder} \quad E_{xc} = E_{xc}[\rho(\underline{r}), \zeta(\underline{r})] \quad (3.118)$$

eine Verallgemeinerung des HK-Theorems auf den jeweils niedrigsten angeregten Zustand einer ausgewählten (Raum- und Spin-)Symmetrie erfolgen. Die in unterschiedlicher Literatur [106, 101] verwendeten Formulierungen des Energiefunktionals in Abhängigkeit von den Spindichten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen oder mittels der totalen

Dichte  $\rho(\underline{r})$  und der Spinpolarisation  $\zeta(\underline{r}) = (\rho_\alpha - \rho_\beta)/(\rho_\alpha + \rho_\beta)$  sind einander äquivalent. Äquivalent zueinander sind auch die Formulierungen der Funktionale in Abhängigkeit von der Größe  $r_s$  (*effektiver Elektronenradius*) anstatt von  $\rho$

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad . \quad (3.119)$$

In manchen Fällen liefern SDF für die angeregten Zustände gute Eigenschaften [106]. Von Barth zeigte allerdings, dass SDFs im Prinzip Symmetrie explizit berücksichtigen müssten [107]. Die heute üblichen SDFs sind nicht symmetrieabhängig, was nicht selten zu starken Abweichungen und unsinnigen Ergebnissen führt. Ein Beispiel hierfür ist die Termstruktur von Atomen: Der  $^1D$  und der  $^1S$ -Term von atomarem Kohlenstoff sind unter Verwendung der LSDA (s.u.) entartet [107]. Von Barth zeigte weiter, dass durch Linearkombination von Slaterdeterminanten und der Verwendung der LSDA qualitativ befriedigende Ergebnisse (bzgl. der Termstruktur von Atomen) erhalten werden können. Dieses Resultat lieferte eine erste Motivation für die Kombination des KS-Formalismus mit Mehrdeterminantenansätzen (s.u.).

Wie bereits erwähnt wurde, ist das exakte Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}$  unbekannt. Gegenwärtig existiert eine größere Zahl von Approximationen zu  $E_{xc}$ , von denen hier im Wesentlichen nur diejenigen vorgestellt werden, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden.

**Die L(S)D-Näherung.** Die meisten der derzeit verwendeten, approximativen Dichtefunktionale (DF) machen von der *local density approximation* (LDA) bzw. der *local spin density approximation* (LSDA) Gebrauch [102]. Die LDA stammt aus der Betrachtung des Modells des *homogenen Elektronengases*<sup>33</sup> und ist nur für Systeme mit schwachen räumlichen Variationen der Elektronendichte eine gute Näherung. Für das homogene Elektronengas ist das Austauschenergiefunktional gegeben als

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho(\underline{r})^{4/3} d\underline{r} \quad (3.120)$$

$$\text{bzw. } \epsilon_x^{LDA} = -C_x \rho(\underline{r})^{1/3} \quad \begin{matrix} (3.119) \\ (3.122) \end{matrix} - \frac{3}{4} \left( \frac{9}{4\pi^2} \right)^{3/4} \cdot \frac{1}{r_s} \quad (3.121)$$

$$\text{mit } C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad . \quad (3.122)$$

Gl. (3.120) wird auch als *Dirac'sches Austauschenergiefunktional* bezeichnet. Im Spindichteformalismus wird von einem *spinpolarisierten* homogenen Elektronengas ausgegangen. Für dieses nimmt die Dirac'sche Formel die folgende Form an

$$E_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -2^{1/3} C_x \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(\underline{r})^{4/3} d\underline{r} \quad . \quad (3.123)$$

<sup>33</sup>In diesem fiktiven Modellsystem (auch "Jellium" genannt) befinden sich  $N$  Elektronen in einem Würfel vom Volumen  $V = l^3$ . Die positive Ladung, die für eine elektrisch neutrale Gesamtladung des Würfels sorgt, sei als "Hintergrundladung" *gleichmäßig* über das Volumen verteilt.

Hierbei ist  $\sigma$  die Spinvariable mit den Werten  $\alpha$  und  $\beta$ . Für *closed shell* Systeme geht die LSDA in die LDA über.

Im Gegensatz zum Austauschfunktional konnte für das Korrelationsfunktional  $\epsilon_c^{LSDA}$  des homogenen Elektronengases keine einfache geschlossene Form gefunden werden. Von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [108] wurden fünf Interpolationsformeln aufgestellt, mit denen  $\epsilon_c^{LSDA}$ -Daten für feste Spinpolarisationen und  $r_s$ -Werte aus Monte-Carlo-Simulationen von Ceperley und Alder [109] sowie Daten aus der *Random-Phase-Approximation* von Von Barth und Hedin [110] mit geringen Abweichungen ( $<1.5\%$ ) reproduziert werden. In der Praxis findet heute zumeist die fünfte Interpolationsformel (VWN5) Verwendung

$$\epsilon_c^{LSDA} = \epsilon_c^{VWN5}(r_s, \zeta) \quad (3.124)$$

$$= \epsilon_c^0(r_s) + \alpha_c(r_s) \frac{\Delta\epsilon_c(r_s, 1)}{\Delta\epsilon_a(r_s, 1)} \left[ \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] \left[ 1 + \left\{ \frac{f''(0)\Delta\epsilon_c(r_s, 1)}{\alpha_c(r_s)} - 1 \right\} \zeta^4 \right] \quad (3.125)$$

$$\text{mit } f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}, \quad \Delta\epsilon_c(r_s, 1) = \epsilon_c^1(r_s) - \epsilon_c^0(r_s). \quad (3.126)$$

In (3.125) ist  $\alpha_c(r_s)$  die sog. *Spinsteifigkeit* (tabelliert in [108]). Die Werte  $\epsilon_c^0(r_s) = \epsilon_c(r_s, 0)$  und  $\epsilon_c^1(r_s) = \epsilon_c(r_s, 1)$  sind Energiedichten bei einer festen Spinpolarisation, die jeweils durch Formeln der folgenden Form parametrisiert werden

$$\epsilon_c^{0,1}(r_s) = A \left\{ \ln\left(\frac{x^2}{X(x)}\right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1}\left(\frac{Q}{2x+b}\right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln\left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)}\right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1}\left(\frac{Q}{2x+b}\right) \right] \right\}, \quad (3.127)$$

$$\text{mit } x = \sqrt{r_s}, \quad X(x) = x^2 + bx + c, \quad Q = \sqrt{4c - b^2}. \quad (3.128)$$

Die hierin erhaltenen Parameter  $A$ ,  $x_0$ ,  $b$ ,  $c$  sind unterschiedlich für verschiedene Spinpolarisationen und wurden durch Fit an Ceperleys und Alders Daten [109] bei  $\zeta = 0$  und  $\zeta = 1$  bestimmt. Analoge Gleichungen wie für  $\Delta\epsilon_c(r_s, \zeta)$  gelten auch für  $\Delta\epsilon_a(r_s, \zeta)$  aus Gl.(3.125), wobei die Parameter jedoch aus einem Fit an Daten von Von Barth und Hedin [110] bestimmt wurden. 1992 wurde von Perdew und Wang [111] eine Reparametrisierung von  $\epsilon_{c,a}^{0,1}$  (nicht zu verwechseln mit dem vollständigen PW92-Funktional) vorgeschlagen gemäß

$$\epsilon_{c,a}^{PW92}(r_s) = 2a\rho(1 + \alpha x^2) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right], \quad (3.129)$$

wobei die Parameter  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  und  $\beta_4$  wieder geeignet gewählte Konstanten sind.

Da das in LSDA-Näherung gemäß (3.113) und (3.112) erhaltene Austausch-Korrelations-Potential  $v_{xc}^{LSDA} = v_x^{LSDA} + v_c^{LSDA}$  an einem beliebigen Raumpunkt nur von der (Spin-)Dichte an diesem Ort abhängt, wird es als *lokales* Potential bezeichnet.

Mit der LDA verwandt ist die (bereits zuvor von Slater [112] zur Vereinfachung der HF-Methode vorgeschlagene)  $X_\alpha$ -Methode, bei der der Korrelationsterm vernachlässigt wird, und der Austauschterm durch Multiplikation von  $E_x^{LDA}[\rho]$  mit einem Zahlenfaktor  $\alpha$  erhalten wird:

$$E^{X_\alpha}[\rho] = \frac{3}{2} \alpha E_x^{LDA}[\rho] \quad . \quad (3.130)$$

In der Originalarbeit [112] wurde  $\alpha = 1$  gewählt. Später wurde  $\alpha = 0.75$  bzw. für Atomsorten optimierte Faktoren zur Verbesserung vorgeschlagen [105]. Für die LSDA wird zuweilen auch das Akronym S-VWN verwendet.

**Gradientenkorrigierte Dichtefunktionale.** Im Gegensatz zum homogenen Elektronengas ist die Elektronendichte von atomaren und molekularen Systemen stark inhomogen. In diesen Systemen unterschätzt die LSDA i.A. Austauschenergien (größter Beitrag in  $E_{xc}$ ) in der Größenordnung von 10% [105, 113] und überschätzt Korrelationsenergien oft um einen Faktor von 2 [15, 114]. Bindungsstärken werden generell überschätzt [15]. Zu einer akkurateren Beschreibung sind *nicht-lokale* Korrekturen notwendig. Diese können in erster Näherung über den Gradient der Elektronendichte  $\nabla\rho$  erfasst werden. Dichtefunktionale, die neben der  $\rho$  auch von  $\nabla\rho$  abhängen, werden als *gradientenkorrigierte* Funktionale oder GGA-Funktionale (*Generalized Gradient Approximation*) bezeichnet. Alle derzeit gängigen GGA-Funktionale sind dabei in Termen von Spindichten formuliert

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_\alpha(\underline{r}), \rho_\beta(\underline{r}), \nabla\rho_\alpha(\underline{r}), \nabla\rho_\beta(\underline{r})) \quad . \quad (3.131)$$

In dem 1988 von Becke [113] vorgeschlagenen B88-Austauschfunktional (auch als B-Funktional bekannt) wird das LSDA-Austauschfunktional mit einem gradientenabhängigen Term  $\Delta E_x^{B88}$  korrigiert

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} + \Delta E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - \beta \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} d\underline{r} \quad (3.132)$$

$$\text{mit } x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \text{und} \quad \beta = 0.0042 \text{ a.u.} \quad . \quad (3.133)$$

Der darin enthaltene, zusätzliche Parameter  $\beta$  wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus einem Fit von (3.132) an die exakten HF-Austauschenergien der sechs Edelgasatome erhalten. Die Abweichung von  $E_x^{B88}$  zum HF-Austausch beträgt für die Edelgasatome lediglich 0.11%. Ferner weist das B88-Funktional ein korrektes asymptotisches Verhalten der Austauschenergiedichte und der Spindichte auf (in (3.134) ist  $a_\sigma$  ein atomspezifischer Faktor)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_{x,\sigma} = -\frac{1}{r} \quad , \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_\sigma = e^{-a_\sigma r} \quad . \quad (3.134)$$

Ein gradientenkorrigiertes Korrelationsfunktional wurde von Lee, Yang und Parr (LYP) [114] vorgestellt. Es geht auf eine Korrelationsenergie-Formel von Colle und Salvetti [115] zurück, bei der die Korrelationsenergie des Heliumatoms anhand der HF-Dichtematrix zweiter Ordnung  $\rho_2^{HF}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  und unter Verwendung von vier Parametern ( $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$ ) abgeschätzt wurde.  $\rho_2^{HF}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  kann aus der Colle-Salvetti-Formel mit Hilfe einer Entwicklung in Gradienten der Dichte eliminiert werden<sup>34</sup>. Das LYP-Funktional der Originalarbeit [114] enthält zweite Ableitungen  $\nabla^2 \rho$  bezüglich der Dichte. Durch partielle Integration erreichten Miehlich *et al.* [116] eine Eliminierung von  $\nabla^2 \rho$  aus dem LYP-Funktional und somit einfachere Berechenbarkeit:

$$E_c^{LYP} = -A \int \frac{4}{1 + D\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} d\underline{r} - AB \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) \right. \right. \\ \left. \left. + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\} d\underline{r} \quad (3.135)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{e^{-C\rho^{1/3}}}{1 + D\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}, \quad \delta = C\rho^{-1/3} + \frac{-D\rho^{-1/3}}{1 + D\rho^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \\ A = 0.04918, \quad B = 0.132, \quad C = 0.2533, \quad D = 0.349. \quad (3.136)$$

Das LYP-Funktional zeigt für eine Reihe von Atomen (*closed* und *open shell*) sowie für H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> eine Übereinstimmung mit exakten Korrelationsenergien innerhalb von wenigen Prozent [114]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kombination aus B88-Austausch- und LYP-Korrelationsfunktional (“BLYP-Funktional”) verwendet

$$E_{xc}^{BLYP} = E_x^{B88} + E_c^{LYP}. \quad (3.137)$$

**Hybride Dichtefunktionale.** Ziel in der DFT ist es, ein *universelles* Austausch-Korrelationsfunktional zu finden. Da die bisher betrachteten approximativen Funktionale aus der Betrachtung *bestimmter* Systeme erhalten wurden, kann nicht davon ausgegangen werden, dass sämtliche Bindungssituationen akkurat beschrieben werden. Eine Möglichkeit, um mit den derzeit verfügbaren Funktionalen mehr Flexibilität zu erreichen, besteht in der Mischung von Funktionalen (bzw. Beiträgen), die sich für verschiedene Grenzfälle als vorteilhaft erwiesen haben. Ein wichtiger Grenzfall ist der eines Einelektronensystems. Für diesen Fall ist die Korrelationsenergie definitionsgemäß Null und die Austauschenergie muss die artifizielle, aus dem KS-Ansatz stammende Coulombenergie des einzelnen Elektrons mit sich selbst (*self energy*) gerade kompensieren. Diese in der HF-Theorie trivial erfüllte Anforderung stellt bei vielen

<sup>34</sup>Um eine implizite Abhängigkeit LYP-Potentials von HF-Orbitalen zu vermeiden, wird zudem die kinetische HF-Energiedichte durch die Thomas-Fermi-Energiedichte (kinetische Energiedichte aus der LDA-Näherung) approximiert. Die Behauptung, das LYP-Funktional sei keine Korrektur zur LDA-Näherung [15], ist daher strittig.



Dichtefunktionalen ein Problem dar [117]. Ein verwandtes Problem tritt in Mehrelektronensystemen auf, wenn einzelne Bindungen weitgehend isoliert vorliegen und dynamische Korrelationseffekte eine untergeordnete Rolle spielen (Extrembeispiel: das  $H_2$ -Molekül). In diesem Fall ist die HF-Austauschenergie eine sehr gute Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional, wohingegen mit lokalen DF der Austauschanteil mehr oder minder gut approximiert und der Korrelationsbeitrag i.d.R. überschätzt wird. Es ist daher naheliegend, den exakten HF-Austausch im Grenzfall einer schwachen Elektronen-WW in approximativen DF zu verwenden. Dies ist der Grundgedanke hinter den sog. *hybriden Dichtefunktionalen*, bei denen zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung Anteile von lokalen Austauschfunktionalen durch den nicht-lokalen, exakten HF-Austausch ersetzt werden<sup>35</sup>

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + a_0(E_x^{exakt} - E_x^{DFT}) \quad . \quad (3.143)$$

Über den Mischungskoeffizient  $a_0$  wird dabei das Ausmaß der Ersetzung festgelegt. Je mehr HF-Charakter das System besitzt, umso größer sollte  $a_0$  gewählt werden. In

<sup>35</sup> Die Verwendung des exakten HF-Austauschs wird auch durch die sog. *adiabatic connection formula* [15, 118] motiviert. In Gln. (3.106)-(3.109) wurde das Auxiliarsystem ohne Elektronenwechselwirkung und in Gln. (3.114)-(3.117) das exakte System (mit Elektronen-WW) definiert. Für beide Systeme lässt sich in Analogie zu einem Störansatz ein gemeinsamer Hamiltonoperator formulieren als

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \hat{V}_{ee} \quad \text{mit } \lambda \in [0, 1] \quad . \quad (3.138)$$

Ist der Störparameter  $\lambda = 0$ , so wird das Auxiliarsystem beschrieben.  $\hat{H}_1$  beschreibt dagegen das vollständig wechselwirkende, exakte System. Für  $0 < \lambda < 1$  beschreibt  $\hat{H}_\lambda$  ein teilweise wechselwirkendes System, bei dem  $\hat{V}_{ext}(\lambda)$  definitionsgemäß so gewählt wird, dass die Dichte gegenüber  $\lambda = 0$  oder  $\lambda = 1$  unverändert bleibt. Mit Hilfe des Hellman-Feynman-Theorems kann aus (3.138) und (3.111) die *adiabatic connection formula* abgeleitet werden [15]

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda[\rho] | \hat{V}_{ee} - \hat{J}[\rho] + \hat{T}_e - \hat{T}_s | \Psi_\lambda[\rho] \rangle d\lambda \quad (3.139)$$

$$= \int_0^1 \langle \Psi_\lambda[\rho] | \hat{V}_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda[\rho] \rangle d\lambda \quad . \quad (3.140)$$

Die exakte Austausch-Korrelationsenergie ergibt sich also aus der Integration des Erwartungswertes von  $\hat{V}_{xc}$  über den Störparameter  $\lambda$ . Gl.(3.139) ist formal eine weitere Randbedingung bei der Suche nach dem exakten DF. Es erscheint sinnvoll, diese Anforderung auch an ein approximatives DF zu stellen [118]. Wird als grobe Näherung eine lineare Abhängigkeit des Erwartungswerts von  $\lambda$  angenommen, so ergibt sich

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} \langle \Psi_0[\rho] | \hat{V}_{xc}(0) | \Psi_0[\rho] \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1[\rho] | \hat{V}_{xc}(1) | \Psi_1[\rho] \rangle \quad . \quad (3.141)$$

Im Grenzwert  $\lambda = 0$  wechselwirken die Elektronen nicht, weswegen Korrelationsbeiträge verschwinden und lediglich der Austauschterm übrigbleibt. Der erste Term in (3.141) wird daher durch den exakten HF-Austausch (unter Verwendung der KS-Orbitale) beschrieben

$$\langle \Psi_0[\rho] | \hat{V}_{xc}(0) | \Psi_0[\rho] \rangle = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{K} | \Psi_0[\rho] \rangle = E_x^{exakt} \quad . \quad (3.142)$$

Dieser Sachverhalt wird als weitere Motivation für die Verwendung des exakten HF-Austauschs in den hybriden Dichtefunktionalen angesehen.



einer ersten Näherung kann  $a_0$  als eine universale Konstante festgelegt und  $E_x^{exakt}$  über die Austauschwechselwirkung der KS-Orbitale bestimmt werden.

Das von Becke [119] vorgeschlagene, hybride B3PW91-Funktional enthält neben  $a_0$  noch zwei weitere Parameter

$$E_{xc}^{B3PW91} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{exakt} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (3.144)$$

$$\text{mit } a_0 = 0.20, \quad a_x = 0.72, \quad a_c = 0.81. \quad (3.145)$$

Die semiempirischen Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_x$  und  $a_c$  wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus einem Fit an akkurate, experimentelle Daten aus der Gaussian-1-Datenbank [120, 121] erhalten. Durch die Implementation in das GAUSSIAN-Programmpaket [33] hat das B3LYP-Funktional weite Verbreitung gefunden. Es unterscheidet sich gegenüber (3.144) lediglich durch die Ersetzung des PW91-Korrelationsfunktionals [122]  $E_c^{PW91}$  durch  $E_c^{LYP}$  aus (3.135). Die Werte der semiempirischen Koeffizienten bleiben unverändert und sind somit nicht optimal für B3LYP. Trotzdem wird B3LYP in mehreren Publikationen als das akkurateste hybride DF angesehen [123, 124, 125].

Die höhere Anzahl an Parametern im B3PW91- und B3LYP-Funktional im Vergleich zu (3.143) sowie die semiempirische Bestimmung dieser Parameter (insbesondere  $a_0$ ) ist von einem theoretischen Standpunkt aus betrachtet unbefriedigend. Es wurden daher Funktionale vorgeschlagen, die nur noch vom Mischungskoeffizient  $a_0$  abhängen [117, 124]. Von Perdew *et al.* [126] wurde darüber hinaus auf der Basis einer störungstheoretischen Abschätzung ein Wert von  $a_0 = 0.25$  erhalten. Dieses Ergebnis wurde von Adamo und Barone [124] zur Konstruktion des B1LYP-Funktionsals verwendet

$$E_{xc}^{B1LYP} = a_0 E_x^{exact} + (1 - a_0)(E_x^{LSDA} + \Delta E_x^{B88}) + E_c^{LYP} \quad \text{mit } a_0 = 0.25. \quad (3.146)$$

Die B1LYP- und die B3LYP-Methode liefern zumeist sehr ähnliche Ergebnisse. In einigen, für DFT-Verfahren notorisch schwierigen Fällen wurden mit B1LYP etwas bessere Ergebnisse gefunden [124].

Zum Abschluss der Präsentation verschiedener, in der Praxis verwendeter Dichtefunktionale seien zwei weitere wichtige Eigenschaften erwähnt. Aufgrund des approximativen Charakters der DF wird im KS-Formalismus der Erwartungswert eines approximativen Hamiltonoperators berechnet. Das Variationsprinzip gilt somit im Rahmen der vom approximativen Funktional aufgestellten Randbedingungen und nicht im Rahmen des exakten, nichtrelativistischen Hamiltonoperators. Mit dem approximativen DF können daher Energien erhalten werden, die unterhalb der exakten Energie  $E_0$  aus (3.102) liegen. Die komplizierte Form der approximativen DF bewirkt zudem, dass in der KS-Prozedur nach der Basisentwicklung (zumeist Gauss- oder Slater-AOs) keine geschlossenen Ausdrücke für die entstehenden Integrale (über  $\hat{V}_{xc}$ ) angegeben werden können. Die Integration muss somit numerisch durchgeführt werden (*Quadratur*). Dabei stellt die Auswahl geeigneter Stützpunkte (*Gitter*) eine schwierige Aufgabe dar,

da sie einer ausreichenden numerischen Genauigkeit auf der einen Seite und einer effizienten Berechenbarkeit auf der andere Seite genügen muss. In einer neueren Arbeit von Lindh *et al.* [127] wird gezeigt, dass die meisten der derzeit gängigen Quadraturen<sup>36</sup> numerische Probleme bei der Verwendung ausgedehnter Basissätze mit stark unterschiedlichen Orbitalexponenten aufweisen. Diese Beobachtung wurde auch bei den DFT-Rechnungen der vorliegenden Arbeit gemacht. Für eine verlässliche Berechnung von Schwingungsfrequenzen war hier die Verwendung des dichtesten in GAUSSIAN 98 implementierten Gitters notwendig.

**DFT für angeregte Zustände.** Neben den beachtlichen Erfolgen, die mit der KS-Methode erzielt wurden und die durch den Chemie-Nobelpreis von W. Kohn im Jahre 1998 gewürdigt wurden, bleiben einige Probleme mit den derzeit gängigen KS-Verfahren ungelöst. Moscardó *et al.* [128] zeigen generelle Schwierigkeiten bei der Beschreibung von homolytischen Dissoziationskurven auf. Diese betreffen sowohl *restricted* (RKS) wie *unrestricted* Kohn-Sham (UKS)-Ansätze, die denselben (falschen) qualitativen Verlauf wie RHF- und UHF-Kurven aufweisen: die *restricted*-Ansätze ergeben im Dissoziationslimit keine homolytische Bindungsspaltung, die *unrestricted*-Ansätze weisen Defizite bei mittleren Bindungsabständen (wegen Spinkontamination) auf. Die Unzulänglichkeiten können auf den Eindeterminantenansatz zurückgeführt werden. Auch die Beschreibung vieler elektronisch angeregter Zustände ist mit dem KS-Ansatz und den derzeit verfügbaren DF nicht realisierbar. Zwar konnten die HK-Theoreme und der KS-Ansatz von ihrer Beschränkung auf den Grundzustand gelöst und auf den jeweils niedrigsten, nichtentarteten elektronischen Zustand einer Symmetrie erweitert werden (s.o.); die prinzipielle Schwierigkeit bei der Berechnung beliebiger angeregter Zustände mit DFT, nämlich dass das wesentliche Kriterium für den angeregten Zustand die Orthogonalität der *Wellenfunktion* zu sämtlichen niedrigeren elektronischen Zuständen darstellt, bleibt jedoch bestehen<sup>37</sup>. Bersuiker [129] demonstriert die Unzulänglichkeit von DFT-Methoden bei der Beschreibung entarteter elektronischer Zustände oder bei Pseudoentartungen in der Nähe von konischen Durchschneidungen. Für solche Zustände gilt die adiabatische Näherung nicht mehr (vgl. Kap.2.3), die als Grundlage für die Dichtefunktionaltheorie dient (Annahme eines “externen Potentials” im ersten Hohenberg-Kohn-Theorem!). Der Autor weist ferner darauf hin, dass bei Entartungen die relativen Phasen der beteiligten WFn eine wichtige Rolle spielen können. Phaseninformation kann aus den DFT-Methoden, in denen lediglich die Elektronendichte beschrieben wird, definitionsgemäß nicht erhalten werden. Savin [130] weist darauf hin, dass verschiedene entartete WFn dieselbe Dichte, aber unterschiedliche Spindichten aufweisen können. Im herkömmlichen SDF-Ansatz korrespondieren aber unterschiedliche Spindichten stets mit unterschiedlichen WFn.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die gegenwärtigen DF vorwiegend

<sup>36</sup>In den Quadraturen wird zumeist ein atomzentriertes, statisches Gitter in sphärischen Polarkoordinaten formuliert.

<sup>37</sup>Eine reine DFT sollte ohne den Begriff der Wellenfunktion auskommen.

zur Erfassung dynamischer Korrelationsbeiträge konzipiert wurden. Zur Beschreibung statischer Korrelationsbeiträge und (fast) entarteter elektronischer Zustände (darunter fallen Diradikale und häufig auch angeregte Zustände) sind sie dagegen ungeeignet. Dieses qualitativ inkorrekte Verhalten kann durch Erweiterung des KS-Schemas auf einen Multikonfigurationsansatz behoben werden.

Mehrere Multikonfigurations-KS-Ansätze wurden von Savin vorgeschlagen [130,131]. Die Verallgemeinerung des KS-Ansatzes ergibt sich aus der Forderung, dass die resultierende WF Eigenfunktion zum Spinoperator  $\hat{S}^2$  sei. Ein Satz von orthogonalen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orbitalen mit paarweise gleichem Raumteil (*restricted* Ansatz) wird aus einer SCF-Rechnung erhalten. Durch Formulierung des Funktionals in Abhängigkeit von der Dichte  $\rho$  und der *on-top* Paardichte

$$P_2(\underline{r}, \underline{r}) = N(N-1) \int \int \int \cdots \int |\Psi|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dq_3 \cdots dq_N \quad (3.147)$$

kann das DF in einen Multideterminantenanteil und einen mit lokalen Dichten operierenden Korrelationsanteil aufgespalten werden

$$\tilde{E}_{\text{Total}}[\rho, P_2] = \langle \tilde{\Phi}_{\rho, P_2}^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \tilde{\Phi}_{\rho, P_2}^{\min} \rangle + \tilde{E}_c[\rho, P_2] \quad . \quad (3.148)$$

Hierin ist  $\tilde{\Phi}_{\rho, P_2}^{\min}$  eine asymmetrische Multikonfigurations-WF in dem durch den *active space* (AS) aufgespannten Referenzraum.  $\tilde{\Phi}_{\rho, P_2}^{\min}$  erzeuge die Dichte  $\rho$  und die Paardichte  $P_2$  und minimiere ferner den Erwartungswert  $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$ .  $\tilde{E}_c[\rho, P_2]$  ist definitionsgemäß der Korrelationsbeitrag, der im Referenzraum nicht erhalten werden kann. Umfasst der AS sämtliche MOs, so geht der Formalismus in einen *full-CI* mit exaktem Hamiltonoperator über. Ist der AS dagegen leer, entspricht dies einer herkömmlichen DF-Rechnung unter Verwendung des exakten HF-Austauschs. Dieses Konzept ist formal sauber und bietet den Vorteil, einer systematischen Verbesserbarkeit einer Berechnung durch Erweiterung des AS; es erfordert jedoch im Prinzip ein hochflexibles lokales DF  $\tilde{E}_c[\rho, P_2]$ , das von der Wahl des AS abhängig ist. Das Auffinden geeigneter Näherungen für ein solches DF wird damit noch schwieriger als das Auffinden von DFn in einem reinen KS-Ansatz. Ein praktikabler Vorschlag wurde in dem DFT/CASSCF-Verfahren von Malcolm und McDouall [132] gemacht. Hier wird zunächst die DFT-Korrelationsenergie  $E_c$  für das gesamte Molekül berechnet, die dann entsprechend dem Quotienten aus der Anzahl explizit im AS korrelierter Elektronen  $N_{AS}$  und totaler Elektronenzahl  $N$  herunterskaliert wird

$$\tilde{E}_{\text{Total}}[\rho] = \langle \tilde{\Phi}_{\rho}^{\min} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \tilde{\Phi}_{\rho}^{\min} \rangle + \tilde{E}_c[\rho] \left[ 1 - \frac{N_{AS}}{N} \right] \quad . \quad (3.149)$$

Nach Einführung von Näherungen stellt die exakte Energie  $E_0$  i.A. keine untere Schranke für den Energieausdruck dar.

Eine andere Realisierung von MC-DFT wurde mit den DFT/SCI- und DFT/MRCI-Methoden von Grimme präsentiert [133, 125]. Diese Ansätze sind weniger von formaler Sauberkeit geprägt als von praktischer Anwendbarkeit für größere molekulare Systeme. Hier wird eine SCI- bzw. MRCI-Prozedur unter Verwendung der aus bekannten

Funktionalen (B3LYP bzw. BHLYP) erhaltenen KS-Orbitale durchlaufen. Die im Rahmen der Berechnung der Diagonalelemente der CI-Matrix auftretenden Orbitalenergien werden unter Verwendung des KS-Operators erhalten. Hierdurch werden bereits dynamische Korrelationsbeiträge erfasst. Zur Vermeidung einer Überkorrelation werden Nebendiagonalelemente der CI-Matrix geeignet skaliert (empirisch). Ebenso werden Coulomb- und Austauschbeiträge der Diagonalelemente modifiziert. In weiteren Details zur Berechnung der CI-Matrixelemente sind DFT/MRCI- und DFT/SCI-Ansatz unterschiedlich. Für das in dieser Arbeit verwendete DFT/SCI-Verfahren [133] ist die genaue Vorschrift zur Konstruktion der CI-Matrix durch die folgenden Gleichungen gegeben<sup>38</sup>:

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} - E_0^{KS} | \Psi_a^r \rangle := \epsilon_r^{KS} - \epsilon_a^{KS} - c_1 J_{ar} + K_{ar} + \Delta(K_{ar}, \epsilon_a) \quad (3.150)$$

$$\text{mit } \Delta(K_{ar}, \epsilon_a) = c_4 \epsilon_a + c_2 \exp(-c_3 K_{ar}^4) \quad (3.151)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle := 0 \quad (3.152)$$

$$\langle \Psi_a^r | \hat{H} | \Psi_b^s \rangle := -c_1 \langle \Psi_a \Psi_r | \Psi_b \Psi_s \rangle + \langle \Psi_a \Psi_b | \Psi_r \Psi_s \rangle \quad (3.153)$$

$$\text{mit } c_1 = 0.317, c_2 = 0.033 \text{ a.u.}, c_3 = 1.27 \cdot 10^7 \text{ a.u.}, c_4 = -0.025 \quad (3.154)$$

Im Grenzfall eines leeren AS gehen beide Verfahren in die herkömmliche DFT-Methode (RKS) über, im Falle eines *full*-CI konvergiert der aus dem DF resultierende Korrelationsanteil dagegen nicht gegen Null. Die Verfahren sind für den (typischen) Fall eines stark trunkierten CI konzipiert (und parametrisiert). Eine Alternative zur Berechnung vertikaler Anregungsenergien stellt die TDDFT-Methode (TD für *time dependent*) dar [101, 134, 123], bei der die Anregungsenergien über die Polstellen der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit berechnet werden. Das hierfür im Prinzip notwendige, zeitabhängige Austauschkorrelationspotential  $A_{xc}[\rho, t]$  wird in der *Adiabatischen Näherung der TDDFT* [123] durch das stationäre Austauschkorrelationspotential approximiert ( $A_{xc}[\rho, t] \approx \int E_{xc}[\rho] dt|_{\rho=\rho(r,t)}$ ). Die daraus resultierenden Ausdrücke besitzen eine starke formale Ähnlichkeit zu den DFT-SCI-Ausdrücken. Beide Methoden eignen sich nur für angeregte Zustände, die überwiegend Einfachanregungscharakter aufweisen [125].

### 3.4 Kraftfeldskalierungen

Die akkurate Berechnung vibratorischer Molekülzustände ist seit geraumer Zeit von großem chemischen Interesse. Primäres Ziel ist dabei die Zuordnung, Interpretation oder Vorhersage von Schwingungsspektren. Daneben ist die Kenntnis akkurater

<sup>38</sup>Die Bezeichnung angeregter Konfigurationen folgt Gl.(3.1). Die Gleichungen gelten in der vorliegenden Form nur für Singulettzustände. Sie sind in der Publikation [133] fehlerhaft notiert (vor den Austauschbeiträgen in (3.150) und (3.153) befindet sich dort der Faktor 2). In Triplettzuständen entfallen die Austauschbeiträge.

Schwingungsfrequenzen für die Berechnung thermodynamischer und kinetischer Größen von Interesse. Moderne spektroskopische Untersuchungen besitzen eine sehr hohe Genauigkeit, liefern aber in vielen Fällen nicht den *vollständigen* Satz von Fundamentalfrequenzen eines Moleküls, der z.B. für die Berechnung der Schwingungsenthalpie notwendig ist. Die Genauigkeit theoretisch berechneter Daten (die folgende Betrachtung beschränkt sich auf Frequenzen) reicht i.d.R. nicht an die Genauigkeit hochauflöser spektroskopischer Untersuchungen heran, besitzt aber den Vorteil der Vollständigkeit. Ein naheliegender Ansatz besteht daher in der Kombination von theoretischen und experimentellen Daten.

Für polyatomare Moleküle erfolgt die Berechnung zumeist in harmonischer Näherung. Dies reicht i.d.R. für ein qualitatives Verständnis der Spektren aus und gestattet eine einfache Zuordnung spektroskopischer Signale zu bestimmten Normalmoden. Der rasante Anstieg von Rechenkapazität und die Entwicklung effizienter Algorithmen haben dazu geführt, dass heutzutage mit quantenchemischen Standardprogrammen in vielen Fällen problemlos eine Berechnung von harmonischen Frequenzen (bzw. kartesischen Kraftfeldern, siehe Kap.2.5) und Intensitäten (bzw. Übergangsmomente) vibratorischer Übergänge mittelgroßer Moleküle im elektronischen Grundzustand mit zufriedenstellender Genauigkeit durchgeführt werden kann. Im Zuge dessen ist die Verwendung empirischer Kraftfelder (s.u.) mehr und mehr in den Hintergrund getreten. Für größere Moleküle oder Moleküle mit komplizierten Bindungsverhältnissen (Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen fallen häufig unter diese Kategorie) ist die Situation weniger vorteilhaft. Für eine akkurate Beschreibung der Topologie der Potentialhyperfläche (PES) sind die derzeit verwendeten Elektronenstrukturverfahren oft zu aufwändig oder nicht genau genug.

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die quantenchemisch innerhalb der harmonischen Näherung berechneten Schwingungsfrequenzen zum Teil in *systematischer* Weise von den experimentellen Frequenzen abweichen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig: Zum einen werden Anharmonizitäten bei der Berechnung der Frequenzen vernachlässigt. Weiterhin wird die Kopplung mit weiteren Freiheitsgraden, wie z.B. der Molekülrotation, vernachlässigt, die im Experiment eine Rolle spielen können. Die oft gravierendste Abweichung wird aber durch Mängel in der quantenchemischen Beschreibung der Elektronenstruktur verursacht. So liefert das RHF-Verfahren aufgrund seines falschen Dissoziationsverhaltens für Streckbewegungen eine zu starke Krümmung der PES an der Minimumsgeometrie und damit systematisch zu hohe Schwingungsfrequenzen. Die Bedeutsamkeit von Elektronenkorrelation konnte in zahlreichen Untersuchungen mit spezifischen Schwingungsmustern in Bezug gebracht werden [135, 136]. So wird beispielsweise für kombinierte  $C_i=C_j$ -Streck- und  $C_j-C_k$ -Kontraktionsbewegungen benachbarter C-Atome, wie sie in konjugierten Polyenen ( $-C_i=C_j-C_k=$ ) oder den kekuléartigen Moden<sup>39</sup> von Benzol vorkommen, eine besonders starke Abhängigkeit von der Korrelation beobachtet [135]. Darüber hinaus wird für manche Schwin-

<sup>39</sup>Dies sind solche Normalmoden, die das aromatische Benzol formal in 1,3,5-Cyclohexatrien überführen.

gungsmuster eine starke Basissatzabhängigkeit beobachtet, so z.B. für *out-of-plane* Schwingungen zyklischer  $\pi$ -Elektronensysteme, bei denen benachbarte C-Atome entgegengesetzte Auslenkungen aus der Molekülebene besitzen [135].

Zur Kompensation der systematischen Abweichungen in den theoretischen Ergebnissen wurden Skalierungsprozeduren vorgeschlagen [137]. Hierbei wird versucht, die theoretisch berechneten Daten durch Eichung an experimentelle Daten zu verbessern.

Die einfachste dieser Prozeduren stellt die *lineare Frequenzskalierung* dar: Alle berechneten Frequenzen (d.h. im Prinzip die Diagonalelemente  $f_i$  der Kraftkonstantenmatrix in Normalkoordinaten, siehe Gl.(2.62), S.18) werden mit einem Zahlenfaktor multipliziert. Der Zahlenfaktor ergibt sich i.d.R. aus einer Anpassung der berechneten Frequenzen an experimentelle Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Typischerweise werden individuelle Skalierungsfaktoren für jede Kombination aus einem Elektronenstrukturverfahren (z.B. HF, MP2, DFT, ...) und einem atomaren Basissatz (z.B. 4-31G, 6-31G\*, 6-311G\*\*, ...) bestimmt, indem eine Untersuchung an einer größeren Reihe von Testmolekülen vorgenommen wird. Eine umfangreiche Arbeit dieser Art wird von Scott und Radom [138] präsentiert. Der Ansatz kann weiter verfeinert werden, z.B. indem zwei Skalierungsfaktoren verwendet werden; einer für die hohen Schwingungsfrequenzen (bes. CH- und NH-Streckschwingungen, die bekanntermaßen deutlich zu hoch berechnet werden) und einer für die restlichen Schwingungen. Auch wurden lineare Skalierungsfaktoren für spezielle Substanzklassen vorgeschlagen [139].

Die *Kraftfeldskalierungen* stellen aufwändigere Verfahren dar, bei denen eine Skalierung des Kraftfelds in inneren Koordinaten,  $\underline{\underline{F}}^{(i)}$ , vorgenommen wird. Innere Koordinaten bieten gegenüber Normalkoordinaten oder kartesischen Verschiebungskoordinaten eine Reihe von Vorteilen: *i.)* Sie besitzen lokalen Charakter. Hierdurch wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass sich Moleküle in funktionelle Gruppen zerlegen lassen, die im Schwingungsspektrum spezifische Signale aufweisen. Elektronenstrukturrechnungen weisen oft spezifische Probleme für bestimmte funktionelle Gruppen auf. *ii.)* Im Gegensatz zum kartesischen Kraftfeld  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  ist das Kraftfeld in inneren Koordinaten  $\underline{\underline{F}}^{(i)}$  diagonaldominiert [140]. Die Elemente  $F_{jk}^{(i)}$  besitzen eine anschauliche Bedeutung<sup>40</sup>. *iii.)* Auch der Tensor der anharmonischen Korrekturen ist in inneren Koordinaten diagonaldominiert [140]. Systematische Anharmonizitäten können daher auf einfache Weise über eine Skalierung des harmonischen Kraftfeldes erfasst werden. In-

<sup>40</sup>Diagonalelemente entsprechen  $F_{jj}^{(i)}$  der rücktreibenden Kraft bei Auslenkung entlang einer der inneren Koordinaten. Je nach Art der inneren Koordinate (s. Abb.3.3) sind die Kraftkonstanten  $F_{jj}^{(i)}$  mit einer unterschiedlichen Einheit behaftet. Bei der Formulierung des Schwingungsproblems in inneren Koordinaten werden üblicherweise Streckkoordinaten in Å, Winkel in Radian (*rad*) und Energien in Einheiten von  $aJ = 10^{-18}J$  angegeben. Der Gradient der Energie entlang einer Streckordinate wird in  $aJ/\text{Å} = 1\text{mdyn}$  angegeben, der Gradient entlang einer Winkeländerung in  $aJ/\text{rad}$ . Kraftkonstanten für Streckbewegungen werden folglich in  $aJ/\text{Å}^2 = \text{mdyn}/\text{Å}$  angegeben, Kraftkonstanten für Winkeländerungen in  $aJ/\text{rad}^2 = \text{mdyn}\text{Å}/\text{rad}^2$ . Für die Nebendiagonalelemente  $F_{jk}^{(i)}$  zwischen einer Streck- und einer Winkelbewegung wird die Einheit  $aJ/(\text{Årad}) = \text{mdyn}/\text{rad}$  verwendet.



folge dieser Punkte werden die Skalierungsfaktoren wesentlich spezifischer und sind besser auf andere Moleküle übertragbar. Die Ursprünge der Kraftfeldskalierung gehen auf die Zeit zurück, als die akkurate quantenchemische Berechnung (kartesischer) Kraftfelder noch nicht möglich war. Man behelft sich mit der Aufstellung *empirischer Kraftfelder*, bei denen die Kraftkonstanten  $F_{jk}^{(i)}$  anhand spektroskopischer Messungen bestimmt oder anhand eines Vergleichs mit chemisch ähnlichen Substanzen (Molekülfragmenten) abgeschätzt wurden. Beispiele dafür, dass die Kraftfeldskalierungen aber auch in der Gegenwart noch einen signifikanten Vorteil gegenüber der linearen Frequenzskalierung oder unskalierten Frequenzen bieten, werden in [137, 34] gegeben. Unter den Kraftfeldskalierungen gibt es zahlreiche Varianten [34, 140], unter denen die *SQM-Methode* (*scaled quantum mechanical force field*) [141, 140] die weiteste Verbreitung gefunden hat. In ihrer engen Definition besteht die SQM-Methode aus vier Schritten:

1. Geometrieoptimierung des zu untersuchenden Moleküls auf HF/4-21G-Niveau mit anschließender empirischer Korrektur
2. Berechnung des kartesischen Kraftfelds  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  auf HF/4-21G-Niveau
3. Transformation von  $\underline{\underline{F}}^{(c)}$  in ein Kraftfeld  $\underline{\underline{F}}^{(i)}$  bezüglich Auslenkung in inneren Koordinaten und Unterteilung der inneren Koordinaten nach ihrem chemischen Charakter in verschiedene Gruppen. Jeder Gruppe  $\mu, \nu \dots$  wird ein eigener Skalierungsfaktor  $s_\mu, s_\nu \dots$  zugeordnet
4. Empirische Skalierung der theoretischen Kraftkonstanten  $F_{jk}^{(i)}$  mit optimierten Skalierungsfaktoren  $s_j$  ( $= s_\mu$ , falls  $j \in \mu$ ) und  $s_k$  ( $= s_\nu$ , falls  $j \in \nu$ ) gemäß

$$F'_{jk}{}^{(i)} = \sqrt{s_j s_k} F_{jk}^{(i)} \quad , \quad j, k = 1, 2, \dots (3N - 6) \quad . \quad (3.155)$$

Die Skalierungsfaktoren sind dann optimal, wenn die aus der Diagonalisierung der skalierten Matrix  $\underline{\underline{F}}'^{(i)}$  hervorgehenden Schwingungsfrequenzen die experimentellen Schwingungsfrequenzen mit minimaler (gewichteter) quadratischer Abweichung reproduzieren. Da häufig Unsicherheiten in der Zuordnung experimenteller Frequenzen bestehen, wird die Suche nach optimalen Skalierungsfaktoren typischerweise in zwei Schritte unterteilt:

- (a) Diagonalisierung eines mit geschätzten Faktoren skalierten oder unskalierten Kraftfeldes und Überprüfung bzw. Etablierung einer verlässlichen Zuordnung zwischen experimentellen und theoretischen Frequenzen<sup>41</sup>. In vielen Fällen ist die Zuordnung nicht vollständig.

<sup>41</sup>Es ist unmittelbar verständlich, dass dies ein heikler Punkt in der SQM-Methode ist. Hier müssen Plausibilitätsbetrachtungen angestellt werden, die vom theoretischen Chemiker Erfahrung auf dem Gebiet der Kraftfeldskalierung und mit der untersuchten Substanzklasse voraussetzen. In schwierigen Fällen muss Punkt (4a) und (4b) wiederholt ausgeführt werden, wobei Szenarien mit verschiedenen experimentellen Zuordnungen in Erwägung gezogen werden müssen.

- (b) Nach Etablierung einer verlässlichen Zuordnung  $v_j^{\text{exp}} \leftrightarrow v_j^{\text{theor}}$  zwischen experimentellen und theoretischen Frequenzen, erfolgt die finale Optimierung des Kraftfeldes durch Anpassung an experimentelle Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Definition einer Zielfunktion der Art

$$\chi^2(\underline{s}) = \sum_{j=1}^{3N-6} \{ [v_j^{\text{exp}} - v_j^{\text{theor}}(\underline{s})] w_j \}^2, \quad (3.156)$$

deren Minimum durch Variation des Satzes der Skalierungsfaktoren  $\underline{s} = (s_\mu, s_\nu, \dots)$  aufgesucht wird. Fehlende oder ungewisse experimentelle Zuordnungen erhalten das Gewicht  $w_j = 0$ .

In einer weniger strikten Definition [142], die auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung findet, besteht der SQM-Ansatz aus den Punkten Drei und Vier. Die Beschränkung der Elektronenstrukturechnung auf HF/4-21G-Niveau und eine empirische Korrektur der Molekülgeometrie (Punkte Eins und Zwei) ist nicht mehr zeitgemäß. Stattdessen werden hier Kraftfelder mit verschiedenen korrelierten Elektronenstrukturverfahren berechnet. Ferner wird die Minimumsgeometrie aus der Elektronenstrukturechnung ohne weitere Korrekturen verwendet.

Wegen der Diagonaldominanz von  $\underline{F}^{(i)}$  bereitet die numerische Lösung des Minimumproblems (3.156) in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten. Lineare Optimierer, wie der *eigenvector following*-Algorithmus [143], wurden zur Lösung des Problems eingesetzt [142]. Genau genommen ist das Problem jedoch nichtlinear, und die Zielfunktion kann mehrere lokale Minima aufweisen. Aus diesem Grund sind in schwierigen Fällen nichtlineare Fitprozeduren erforderlich, bei denen eine iterative Minimierung stattfindet: Im Variablenraum wird (mit einem Zufallszahlengenerator) ein Anfangsparametersatz erzeugt. Ausgehend von diesen Anfangswerten wird durch lineare oder quadratische (*Newton-Raphson*-artige, siehe Kap.3.1) Optimierer das nächste lokale Minimum von (3.156) aufgesucht. In nachfolgenden Iterationsschritten wird jeweils ein neuer Anfangsparametersatz erzeugt und die Optimierung wiederholt. Das niedrigste lokale Minimum wird festgehalten. Mit zunehmender Anzahl von Iterationsschritten wächst die Wahrscheinlichkeit, dass das globale Minimum gefunden wurde. Im Programm UNRAVEL [34], das in der vorliegenden Arbeit zur Kraftfeldskalierung verwendet wurde, ist der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [32] zur nichtlinearen Optimierung implementiert. Es wurden 200 Iterationsschritte verwendet. Stichproben ergaben, dass beim vorliegenden Problem bereits nach 75 Iterationsschritten das globale Minimum zuverlässig gefunden wird.

Gl. (3.155) zeigt, dass im SQM-Verfahren die Skalierung der Nebendiagonalelemente  $F_{jk}^{(i)}$  in Abhängigkeit von den Faktoren  $s_j$  und  $s_k$  der Diagonalelemente  $F_{jj}^{(i)}$  und  $F_{kk}^{(i)}$  erfolgt. Es wurden auch andere Verfahren vorgestellt, bei denen die Nebendiagonalelemente unabhängig von den Diagonalelementen skaliert werden [34]. Die unabhängige Skalierung schafft zusätzliche Komplexität: So kann die Invarianz des



Kraftfeldes bezüglich bestimmter Koordinatentransformationen verloren gehen [140]. Auch muss eine größere Zahl von Skalierungsfaktoren bestimmt werden, für deren Optimierung zumeist keine experimentelle Information zur Verfügung steht (da  $\underline{F}^{(i)}$  diagonaldominiert ist, determinieren die experimentellen Frequenzen vorwiegend die Skalierung der Diagonalelemente). Vor der Verwendung einer zu großen Zahl von Skalierungsfaktoren muss aus mehreren Gründen gewarnt werden [140]. Redundanzen im Parametersatz führen in Optimierungsroutinen i.A. zu numerischen Instabilitäten. Weiterhin kann die scheinbar höhere Genauigkeit, die mit einer größeren Zahl von Skalierungsfaktoren über den *least squares*-Ansatz stets gewährleistet ist, trügerisch sein. Die höhere Variabilität kann dazu führen, dass die in der Zielfunktion vereinbarten experimentellen Frequenzen zwar besser wiedergegeben werden, dass aber das Kraftfeld für weitere Observable, die nicht in der Zielfunktion vereinbart wurden (und deren Vorhersage häufig die wesentliche Motivation für die Kraftfeldskalierung ist), physikalisch zunehmend unsinnige Ergebnisse produziert. Je mehr Parameter eingeführt werden, desto sorgfältiger müssen die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Plausibilität überprüft werden. Schließlich sei erwähnt, dass mit der auf harmonischer Näherung basierten Kraftfeldskalierung prinzipiell keine beliebig gute Übereinstimmung mit exakten, anharmonischen Frequenzen erreicht werden kann. Diese Behauptung wird im folgenden Absatz näher begründet.

Zunächst soll eine grobe Abschätzung über die erforderliche und die zu erwartende Größenordnung der Korrekturen durch Skalierungsprozeduren gegeben werden: Zur vollständigen und zweifelsfreien Zuordnung von experimentellen Signalen müssen bei mittelgroßen Molekülen die theoretischen Frequenzen bis auf  $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  genau berechnet werden. Durch Ausnutzung von Intensitäts- und Polarisationsinformation kann dieses Intervall eventuell noch etwas aufgeweitet werden ( $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ). Die heute üblichen spektroskopischen Messungen sind auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  genau, allerdings können Lösungsmittelleffekte eine Verschiebung experimenteller Bandenlagen um bis zu  $20 \text{ cm}^{-1}$  bewirken<sup>42</sup>. Für die meisten Moleküle ist es eher die Regel denn die Ausnahme, dass der vollständige Satz experimenteller Fundamentalfrequenzen durch *diverse* Messungen in verschiedenen Phasen bestimmt wurde. Diese experimentelle Unsicherheit ist bei einem Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Frequenzen zu berücksichtigen. Quantenchemische Standardverfahren liefern ohne Skalierung ungefähr folgende quadratische Abweichungen von experimentellen Frequenzen: BLYP/6-31G\*:  $30 \text{ cm}^{-1}$ , B3LYP/6-31G\*:  $70 \text{ cm}^{-1}$  [137]. Für HF und MP2 sind die Abweichungen größer [138]. Anharmonizitäten können zu Abweichungen von den harmonischen Frequenzen von  $20 \text{ cm}^{-1}$  und mehr führen. Eine der Stärken der auf der harmonischen Näherung basierten Kraftfeldskalierung liegt in der Fähigkeit, *systematisch* auftretende Anharmonizitäten und Lösungsmittelleffekte über die Skalierungsfaktoren berücksichtigen zu können. Anharmonizitäten, die sich *zufällig* äußern (hierunter zählt z.B. der Effekt der Fermi-Resonanz), können jedoch mit der Kraftfeldskalierung

<sup>42</sup>Eine entsprechende Beobachtung wird auch bei dem in dieser Arbeit untersuchten System PBQ gemacht, vgl. Kap. 5.3.5.1.

nicht erfasst werden. Bei einem Vergleich zwischen den Frequenzen des optimal skalierten Kraftfelds und den experimentellen Frequenzen können daher bestenfalls mittlere quadratische Abweichungen von einigen  $\text{cm}^{-1}$  ( $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$ ) erwartet werden.

Durch die Kraftfeldskalierung ändern sich neben den Schwingungsfrequenzen auch die Normalkoordinatenvektoren des untersuchten Systems und alle damit verbundenen Größen, wie z.B. vibronische Intensitäten. Somit kann bei den Kraftfeldskalierungen neben der Anpassung an experimentelle Schwingungsfrequenzen auch Intensitätsinformation zur Verbesserung der Kraftfelder herangezogen werden. Nicht geändert wird dagegen die Geometrie des Systems, von der implizit angenommen wird, dass sie durch das quantenchemische Verfahren im Wesentlichen korrekt wiedergegeben wird (kleinere systematische Diskrepanzen können durch die Skalierungsprozedur aufgefangen werden). Es ist offensichtlich, dass diese Annahme nur eingeschränkt für elektronisch angeregte Zustände gültig ist, bei denen eine qualitativ korrekte Beschreibung der Molekülgeometrie häufig Probleme bereitet. In jüngerer Zeit wurden daher auch Skalierungen vorgestellt, bei denen die Molekülgeometrie als variable Größe in das Verfahren eingeht und durch Intensitätsinformation aus vibronischen Spektren optimiert werden kann [144]. Da bei jeder Molekülgeometrie das vibronische Spektrum neu berechnet werden muss, sind diese Verfahren jedoch vergleichsweise aufwändig und können bisher nur auf kleine Moleküle oder unter Beschränkung auf semiempirische Verfahren zur Berechnung vibronischer Übergangsmomente angewendet werden.

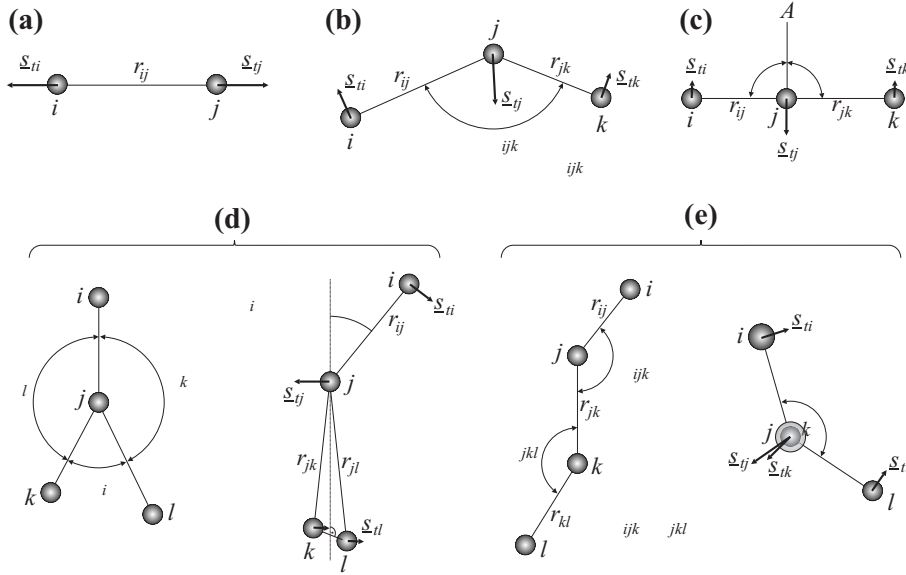
In den folgenden Unterabschnitten wird genauer auf die theoretischen Grundlagen der Kraftfeldskalierung eingegangen.

### 3.4.1 Das Schwingungsproblem in inneren Koordinaten

Die üblichen Elektronenstrukturverfahren liefern die Geometrie und das Kraftfeld eines Moleküls in kartesischen (Verschiebungs-)Koordinaten. Für die Kraftfeldskalierung ist ein Übergang in innere Koordinaten notwendig.

**Auswahl eines Systems innerer Koordinaten.** Unter den inneren Koordinaten  $q^{(i)}$  eines Moleküls aus  $N$  Atomen versteht der Chemiker  $3N-6$  (bzw. für lineare Moleküle  $3N-5$ ) unabhängige Bewegungsformen, mit denen sich die relative Verschiebung der Atome zueinander beschreiben lässt. Zumeist wird auf die anschauliche Charakterisierung über Bindungsstreckungen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zurückgegriffen. Bedauerlicherweise unterscheiden sich viele Arbeiten jedoch in Details der Charakterisierung. Der Versuch einer Standardisierung bei der Wahl der  $q^{(i)}$  wurde von Pulay *et al.* im Rahmen SQM-Methode [141, 140] unternommen. Der Ansatz wurde später durch die Einführung der sog. *natürlichen inneren Koordinaten* [145] generalisiert. In diesen Standardformen werden die inneren Koordinaten als Linearkombination von *elementaren inneren Koordinaten* formuliert. Hierbei wird im Wesentlichen auf die vier elementaren Typen innerer Koordinaten aus dem Standardwerk “*Molecular Vibrations*” (Ersterscheinung im Jahr 1955) von Wilson, Decius und Cross [35]

zurückgegriffen. Von McIntosh *et al.* [146] wurde auf zwei Defizite der Definitionen in [35] hingewiesen und eine revidierte Fassung vorgestellt, die auch bei den Berechnungen der vorliegenden Arbeit Verwendung fand. Demnach gibt es fünf elementare innere Koordinaten, die in Abb.3.3 definiert sind:



**Abb. 3.3:** Die fünf Typen elementarer innerer Koordinaten (nach [146]): (a) Bindungslängenänderung  $\Delta r_{ij}$ , (b) Valenzwinkeländerung (*bend*)  $\Delta \alpha_{ijk}$ , (c) Änderung des linearen Bindungswinkels  $\Delta \phi_{ijkA}$ , (d) *Out-of-plane*-Winkeländerung (*oop-wagging*)  $\Delta \theta_{ijkl}$ , (e) Torsionswinkeländerung  $\Delta \tau_{ijkl}$ .

Typ (c) findet bei (quasi-)linearen Atomanordnungen Verwendung, Typ (d) nur bei Auslenkungen aus (quasi-)planaren Anordnungen der vier Atome.

Die elementaren inneren Koordinaten sind kurvilinear. Die Transformation zwischen kartesischen Verschiebungskoordinaten  $q^{(c)}$  und inneren Koordinaten  $q^{(i)}$  kann folglich nicht linear sein, sondern muss durch eine Potenzreihenentwicklung formuliert werden:

$$\underline{q}^{(i)} = \underline{B} \underline{q}^{(c)} + \frac{1}{2} (\underline{q}^{(c)})^T \underline{C} \underline{q}^{(c)} + \dots \quad (3.157)$$

Für hinreichend kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie kann die Reihenentwicklung im linearen Glied abgebrochen werden. Die  $\underline{B}$ -Matrix gibt die lineare Transformation von  $q^{(c)}$  nach  $q^{(i)}$  an

$$q_j^{(i)} = \sum_{k=1}^{3N} B_{jk} q_k^{(c)} \stackrel{(b)}{=} \sum_{\alpha=1}^N s_{j\alpha} \cdot \rho_{\alpha} \quad (\alpha = \text{Atomnummer}) \quad (3.158)$$

Die Elemente von  $\underline{\underline{B}}$  sind gegeben durch

$$B_{jk} = \frac{\partial q_j^{(i)}}{\partial q_k^{(c)}} \quad . \quad (3.159)$$

In der  $s$ -Vektormethode [146, 35] werden die partiellen Ableitungen zwischen den elementaren inneren Koordinaten und den kartesischen Verschiebungen aus geometrischen Betrachtungen erhalten. Die resultierenden analytischen Ausdrücke werden dabei in Termen des Vektors  $\underline{s}_{j\alpha} \in \mathbb{R}^3$  ausgedrückt (Gl.(3.158b)), der in die Richtung zeigt, in der die Auslenkung eines Atoms  $\alpha$  die größte Zunahme in der inneren Koordinate  $j$  bewirkt (s. Abb.3.3). Die Komponenten des Vektors  $\underline{p}_\alpha$  sind die kartesischen Verschiebungskoordinaten von Atom  $\alpha$ . Eine Implementation der Ausdrücke wurde im Computerprogramm BMAT [147] realisiert, das als Unterprogramm in das in dieser Arbeit verwendete UNRAVEL-Programm [34] eingebunden wurde. Nach Einlesen des kartesischen Kraftfeldes und Spezifikation der (redundanzfreien) inneren Koordinaten generiert das Programm die  $\underline{\underline{B}}$ -Matrix automatisch.

Für Moleküle mit mehr als drei Atomen sind die elementaren inneren Koordinaten nicht redundanzfrei. Um in diesem Fall zu einer redundanzfreien Beschreibung<sup>43</sup> zu gelangen, werden elementare innere Koordinaten  $q_k^{(i,\text{elem.})}$  zu natürlichen inneren Koordinaten  $q_j^{(i,\text{nat.})}$  linearkombiniert [141, 140]:

$$q_j^{(i,\text{nat.})} = \mathcal{N} \left( \sum_k c_{jk} q_k^{(i,\text{elem.})} \right) \quad (3.160)$$

$$\text{mit Normierungsfaktor } \mathcal{N} = \left( \sum_k c_{jk}^2 \right)^{-1/2} \quad . \quad (3.161)$$

Von einer Formulierung als Linearkombination (LC) ausgenommen sind elementare Bindungsstreckungen, die als individuelle (natürliche) innere Koordinaten aufgefasst werden. Für Winkeländerungen ( $\Delta\alpha_{ijk}$ ,  $\Delta\phi_{ijkA}$ ,  $\Delta\theta_{ijkl}$  oder  $\Delta\tau_{ijkl}$ ) werden dagegen LC aus  $k \geq 2$  elementaren inneren Koordinaten gewählt. Für die jeweilige LC spielt die Molekültopologie eine wesentliche Rolle. Die Auswahl geeigneter  $q_j^{(i,\text{nat.})}$  für kompliziertere polycyclische Ringsysteme ist nicht trivial. In manchen Fällen scheint kein redundanzfreies System natürlicher innerer Koordinaten zu existieren [145]. Detailliertere Anleitungen zur Generierung der  $q_j^{(i,\text{nat.})}$  mit mehreren Beispielen für häufig auftretende organische Molekülfragmente werden in [140, 145] gegeben. Im Folgenden werden die natürlichen inneren Koordinaten einfach als  $q_j^{(i)}$  bezeichnet.

<sup>43</sup>Redundanzfreiheit ist im Hinblick auf die Optimierungsprozedur eine wünschenswerte Eigenschaft und wurde für lange Zeit auch als *notwendig* erachtet. Erst in jüngster Zeit wurde von Baker, Jarzecki und Pulay [142] ein Verfahren zur Skalierung unter Verwendung *redundanter* innerer Koordinaten vorgestellt.

**Lösung der Bewegungsgleichung in inneren Koordinaten - Wilson's GF-Methode.**

In Analogie zur Lösung der Bewegungsgleichung in kartesisch massengewichteten Verschiebungskoordinaten (vgl. Kap. 2.5.1) kann bei der Formulierung in inneren Koordinaten wieder von der Lagrange'schen Bewegungsgleichung ausgegangen werden:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j^{(i)}} \right) + \left( \frac{\partial L}{\partial q_j^{(i)}} \right) = 0 \quad , \quad j = 1, 2 \dots 3N - 6 \quad . \quad (3.162)$$

Zur Lösung der Bewegungsgleichung wird die kinetische und die potentielle Energie zunächst in Abhängigkeit von inneren Koordinaten formuliert

$$T \stackrel{(2.40)}{=} \frac{1}{2} \dot{\underline{q}}^{(c)T} \underline{\underline{M}} \dot{\underline{q}}^{(c)} \stackrel{(3.158)}{=} \frac{1}{2} \dot{\underline{q}}^{(i)T} (\underline{\underline{B}}^\dagger)^T \underline{\underline{M}} \underline{\underline{B}}^\dagger \dot{\underline{q}}^{(i)} = \frac{1}{2} \dot{\underline{q}}^{(i)T} \underline{\underline{G}}^{-1} \dot{\underline{q}}^{(i)} \quad (3.163)$$

$$V \stackrel{(2.43)}{=} -\frac{1}{2} \underline{q}^{(c)T} \underline{\underline{F}}^{(c)} \underline{q}^{(c)} \stackrel{(3.158)}{=} \frac{1}{2} \underline{q}^{(i)T} (\underline{\underline{B}}^\dagger)^T \underline{\underline{F}}^{(c)} \underline{\underline{B}}^\dagger \underline{q}^{(i)} = \frac{1}{2} \underline{q}^{(i)T} \underline{\underline{F}}^{(i)} \underline{q}^{(i)} \quad (3.164)$$

In (3.163) ist  $\underline{\underline{G}}^{-1} = (\underline{\underline{B}}^\dagger)^T \underline{\underline{M}} \underline{\underline{B}}^\dagger$  die Inverse der sog. "G-Matrix" ("kinetische Energiematrix")  $\underline{\underline{G}}$ . Zur Berechnung von  $\underline{\underline{G}}^{-1}$  wird  $\underline{\underline{B}}^\dagger$  benötigt, die Pseudoinverse<sup>44</sup> von  $\underline{\underline{B}}$ . Die Pseudoinverse ist nicht eindeutig definiert, denn

$$\underline{\underline{B}} \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{1}} \quad (\dim \underline{\underline{1}} = (3N-6) \times (3N-6)) \quad (3.165)$$

$$\text{mit } \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{B}}^T (\underline{\underline{B}} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{B}}^T)^{-1} \quad (3.166)$$

ist für beliebige, nichtsinguläre  $3N \times 3N$ -Matrizen  $\underline{\underline{U}}$  erfüllt [140]. Üblicherweise wird für  $\underline{\underline{U}}$  die Inverse der auf S. 14 definierten Massenmatrix  $\underline{\underline{M}}$  gewählt

$$\underline{\underline{B}}^\dagger = \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{B}}^T (\underline{\underline{B}} \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{B}}^T)^{-1} \quad . \quad (3.167)$$

Diese spezielle Wahl besitzt den Vorteil, dass Größen, die von externen Koordinaten (Translation und Rotation) abhängen bei der Transformation aus inneren in kartesische Koordinaten den Eckhardbedingungen [148] (Impuls- und Drehimpulserhaltung in erster Ordnung) genügen. Auch zur Berechnung des Kraftfelds in inneren Koordinaten  $\underline{\underline{F}}^{(i)} = (\underline{\underline{B}}^T)^\dagger \underline{\underline{F}}^{(c)} \underline{\underline{B}}^\dagger$  wird die Pseudoinverse  $\underline{\underline{B}}^\dagger$  benötigt.

Einsetzen von  $T$  (3.163) und  $V$  (3.164) in die Lagrange'sche Bewegungsgleichung (3.162) liefert

$$\underline{\underline{G}}^{-1} \ddot{\underline{q}}^{(i)} + \underline{\underline{F}}^{(i)} \underline{q}^{(i)} = 0 \quad (3.168)$$

$$\Leftrightarrow \ddot{\underline{q}}^{(i)} + \underbrace{\underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}}^{(i)}}_{\underline{\underline{S}}} \underline{q}^{(i)} = 0 \quad . \quad (3.169)$$

Gl. (3.169) bildet die Grundlage des *Wilson'schen GF-Formalismus*, mit dem in der Vergangenheit Normalkoordinatenanalysen ausschließlich mit Hilfe empirischer Kraftfelder  $\underline{\underline{F}}^{(i)}$  durchgeführt wurden [35]. Das Eigenwertspektrum von  $\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}}^{(i)}$  liefert die

<sup>44</sup>  $\underline{\underline{B}}$  besitzt als  $3N-6 \times 3N$  Rechtecksmatrix keine echte Inverse.

Schwingungsfrequenzen der Normalmoden. Die Säkularmatrix  $\underline{\underline{S}}$  ist i.d.R. unsymmetrisch, so dass hier entweder Lösungsverfahren zur Bestimmung der Eigenwerte nicht-symmetrischer Matrizen verwendet werden müssen oder - falls die simultane Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren erwünscht ist -  $\underline{\underline{S}}$  zunächst symmetrisiert werden muss. Die Symmetrisierung kann über die sog. Miyazawa-Zerlegung [149] geschehen. Dazu wird  $\underline{\underline{F}}^{(i)}$  aufgeteilt in

$$\underline{\underline{F}}^{(i)} = \underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{A}} \quad \text{mit} \quad \underline{\underline{A}} = (\underline{\underline{F}}^{\text{diag}})^{1/2} \underline{\underline{U}}^T, \quad (3.170)$$

wobei die unitäre Matrix  $\underline{\underline{U}}$  und die Diagonalmatrix  $\underline{\underline{F}}^{\text{diag}}$  aus der Diagonalisierung

$$\underline{\underline{U}}^\dagger \underline{\underline{F}}^{(i)} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{F}}^{\text{diag}} \quad (3.171)$$

bestimmt werden. Die Matrix

$$\underline{\underline{\tilde{S}}} = \underline{\underline{A}} \underline{\underline{G}} \underline{\underline{A}}^T \quad (3.172)$$

ist symmetrisch und besitzt dasselbe Eigenwertspektrum, wie  $\underline{\underline{S}}$ . Die Eigenwerte können somit durch Diagonalisierungsroutinen für symmetrische Matrizen erhalten werden

$$\underline{\underline{V}}^\dagger \underline{\underline{\tilde{S}}} \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{\tilde{S}}}^{\text{diag}} \quad (3.173)$$

Die Matrix

$$\underline{\underline{\tilde{L}}} = \underline{\underline{A}}^{-1} \underline{\underline{V}} \quad (3.174)$$

enthält die rechten Eigenvektoren des ursprünglichen Säkularproblems

$$\underline{\underline{S}} \underline{\underline{\tilde{L}}} = \underline{\underline{\tilde{L}}} \underline{\underline{S}}^{\text{diag}} \quad (3.175)$$

Es lässt sich zeigen, dass in dem durch  $\underline{\underline{\tilde{L}}}$  definierten Koordinatensystem zwar die potentielle Energie  $V$ , nicht aber die kinetische Energie  $T$ , in entkoppelter Form dargestellt wird [34]. Dieses Defizit lässt sich durch Umwichtung der Spalten von  $\underline{\underline{\tilde{L}}}$  mit einer diagonalen Wichtungsmatrix

$$\underline{\underline{W}}^{\text{diag}} = (\underline{\underline{\tilde{L}}}^{-1} \underline{\underline{G}} (\underline{\underline{\tilde{L}}}^T)^{-1})^{\frac{1}{2}} \quad (3.176)$$

beheben und führt zur sog. “L-Matrix”,

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\tilde{L}}} \underline{\underline{W}}^{\text{diag}} \quad (3.177)$$

$\underline{\underline{L}}$  stellt die Transformationsmatrix von Normalkoordinaten in innere Koordinaten dar

$$\underline{\underline{q}}^{(i)} = \underline{\underline{L}} \underline{\underline{q}}^{(n)} \quad (3.178)$$

Damit ist das Schwingungsproblem in inneren Koordinaten gelöst. Es lässt sich ferner zeigen, dass gilt

$$\underline{\underline{L}}^T \underline{\underline{F}}^{(i)} \underline{\underline{L}} = \underline{\underline{S}}^{\text{diag}} \quad (3.179)$$

## Kapitel 4

### Franck-Condon-Faktoren polyatomarer Moleküle

“Beware of bugs in the  
above code; I have only  
proved it correct, not tried it.”  
– Donald E. Knuth, Brief an  
P. v. E. Boas (1977).

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Berechnung von Franck-Condon(FC)-Faktoren für polyatomare Moleküle ist das Verfahren von Sharp und Rosenstock [13] (im Folgenden mit SR-Verfahren abgekürzt). Ein wesentliches Einsatzgebiet dieser Faktoren ist die Berechnung von Intensitäten vibronischer Übergänge in der Herzberg-Teller (HT)-Entwicklung [150]. Verglichen mit anderen, zumeist aufwändigeren, basissatzorientierten Methoden [151, 152, 153] oder mit quantendynamischen Ansätzen [17, 16] können mit diesem Verfahren aus der Kenntnis relativ weniger Parameter die Intensitäten vibronischer Übergänge berechnet werden. Es werden lediglich die Kernkoordinatenabhängigkeit des Übergangsmomentes  $\partial M/\partial Q$  in der Nähe des vertikalen Übergangs und die verschiedenen Molekülgeometrien und Normalkoordinatensätze des Anfangs- und Endzustands benötigt. Für diese Berechnung der Intensitäten in "harmonischer Näherung" ist insbesondere keine systematische Berechnung von größeren Bereichen der Potentialfläche erforderlich, die die Verwendbarkeit der eingangs erwähnten, aufwändigeren Verfahren auf kleinere Systeme einschränkt. Ähnliche Eigenschaften wie das Verfahren nach SR besitzt das LU-Verfahren [153], auf das in Abschnitt 4.2 kurz eingegangen wird.

Die Ableitung der FC-Faktoren nach SR basiert auf der Methode der erzeugenden Funktionen [154, 155], die bereits zuvor von Hutchinson auf den eindimensionalen harmonischen Oszillator angewandt wurde [156]. SR arbeiteten eine allgemeine Matrix-Formulierung für den multidimensionalen Fall aus, und präsentierten (Tab.I in [13]) insgesamt 16 FC-Faktoren für Anregungen jeweils aus dem vibronischen Grundzustand (GZ) in den elektronisch angeregten Zustand (AZ), darunter der 0-0 Übergang, die ersten sechs Obertöne einer einzelnen Mode, sechs Kombinationsbanden aus zwei Moden, zwei Kombinationsbanden aus drei Moden und einer Kombinationsbande aus vier Moden. Die 16 Gleichungen ließen sich leicht als Computerprogramm implementieren [14]. Es stellte sich jedoch heraus, dass in der Arbeit von SR einige Ungereimtheiten in der Ableitung der Grundgleichungen vorhanden sind [54, 157]. Zudem ist die Berechnung von höheren Obertönen und weiteren Kombinationsbanden relativ unvollständig und für heiße Banden werden überhaupt keine FC-Faktoren angegeben, so dass längere Progressionen oder der Temperatureinfluss auf Spektren bislang nicht berechnet werden konnten. Das Fehlen der komplizierteren FC-Faktoren ist insofern verständlich, als im Verlauf ihrer Ableitung ein Vergleich von tausenden von Koeffizienten durchgeführt werden muss. Diese Aufgabe kann kaum (fehlerfrei) von Hand bewerkstelligt werden und war zur Zeit der Veröffentlichung [13] praktisch unmöglich. In der Zwischenzeit sind jedoch Computerprogramme zur symbolischen Algebra verfügbar geworden, z.B. [158, 159, 160], die solche Ableitungen ermöglichen.

Aufbauend auf dem SR-Formalismus wurde von Ruhoff [157] ein rekursiver Ansatz zur Berechnung beliebiger FC-Faktoren formuliert, aus dem auf elegante Weise prinzipiell beliebige FC-Faktoren berechnet werden können. Für Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ , drei Normalmoden) wurden exemplarisch FC-Faktoren zwischen Schwingungszuständen mit bis zu 240 Schwingungsquanten berechnet<sup>1</sup>. Für Moleküle mit einer

<sup>1</sup>Diese Faktoren besitzen keinerlei physikalische Relevanz, sondern zeigen lediglich, dass die rekur-



größeren Anzahl von Normalmoden besitzt der rekursive Ansatz jedoch einen gravierenden Nachteil: Zur Berechnung von FC-Integralen unter Beteiligung eines Schwingungszustands mit einem hohen Oberton in *einer* der Moden werden sämtliche FC-Integrale mit niedrigeren Quantenzahlen in *allen* Normalmoden benötigt. Der Berechnungsaufwand steigt somit sehr rasch mit zunehmender Molekülgröße an und ist für Moleküle von der Größe des PBQ bereits prohibitiv (in [161] wird bei dem ebenfalls rekursiv formulierten LU-Verfahren von Problemen bei der Berechnung der FC-Faktoren von Benzol berichtet).

Im folgenden Abschnitt wird daher auf die weniger elegante, nicht-rekursive Formulierung aus der Originalarbeit von SR [13] zurückgegriffen, für die eine korrigierte Ableitung der Grundgleichungen und ein mit Mathematica [158] berechneter, erweiterter Satz von 141 FC-Faktoren vorgestellt wird, der für die meisten Fälle von praktischer Relevanz ausreichen sollte. In der Praxis spielt bei noch höheren Obertönen meist die Anharmonizität des Potentials und der kurvilineare Charakter der Normalmoden eine wichtige Rolle [151], so dass für die mit diesem Verfahren (der in “harmonischer Näherung”) berechneten FC-Faktoren ohnehin keine physikalisch relevanten Resultate mehr erwartet werden können. Im Vergleich zu den rekursiven Verfahren bietet die nicht-rekursive Formulierung zudem den Vorteil, dass aufgrund der geringeren Anzahl durchzuführender Rechenoperationen geringere numerische Fehler auftreten. Numerische Probleme werden bei den rekursiven Verfahren [157, 161] für höhere Quantenzahlen beobachtet.

## 4.1 Das Verfahren von Sharp und Rosenstock

Es wird davon ausgegangen, dass sich die Schwingungs-WFn des Anfangszustands (i.d.R. GZ) und des Endzustands (i.d.R. angeregter Zustand) durch “harmonische” WFn in der Form (2.87) darstellen lassen. Der **Endzustand** ist dann eindeutig charakterisiert über den Vektor  $\underline{n}$  (vgl.(2.82)) der Quantenzahlen und den Satz  $\{Q_i\}$  der  $3N - 6$  dimensionsbehafteten<sup>2</sup> Normalmoden mit den Kreisfrequenzen  $\omega_i$ . Die zugehörige WF ist

$$\chi_{e,\underline{n}}^{(n)} = (\det(\underline{\Gamma})/\pi^{3N-6})^{\frac{1}{4}} (2^{\underline{n}} \underline{n}!)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma} \underline{Q}\right) H_{\underline{n}}\left(\underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{Q}\right). \quad (4.1)$$

Darin ist  $\underline{\Gamma}$  die Diagonalmatrix der reduzierten Frequenzen (vgl. (2.84)) und  $H_{\underline{n}}$  die Hermitepolynome gemäß (2.86). Die entsprechenden Größen des **Anfangszustands** sind analog definiert. Um eine Unterscheidung zum Endzustand zu gewährleisten wird

sive Formulierung bis zu einer beliebigen Ordnung fortgesetzt werden kann.

<sup>2</sup>Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass in diesem Abschnitt die *dimensionsbehafteten* Normalkoordinaten (Einheit:  $\sqrt{\text{kg m}}$ ) mit  $Q_i$  bezeichnet werden. Dies ist inkonsistent mit der Nomenklatur in Kap.2.5.2.2, in dem dimensionsbehaftete Normalkoordinaten mit  $q_i^{(n)}$  und dimensionslose Normalkoordinaten mit  $Q_i$  bezeichnet werden! Die Inkonsistenz wurde bewusst in Kauf genommen: Die Nomenklatur dieses Abschnitts folgt weitgehend der Nomenklatur von Sharp und Rosenstock [13] zwecks einer besseren Vergleichbarkeit der abweichenden Ergebnisse.

der Vektor der Quantenzahlen des Anfangszustands mit  $\underline{m}$  bezeichnet. Die Anfangszustands-WF wird als  $\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}$  bezeichnet. Die übrigen Größen werden mit einem Strich versehen, d.h. der Satz der Normalmoden mit  $\{\underline{Q}'_i\}$  und die zugehörigen Kreisfrequenzen mit  $\omega'_i$ . Die WF des Anfangszustands kann dann geschrieben werden als:

$$\chi_{a,\underline{m}}^{(n)} = (\det(\underline{\Gamma}')/\pi^{3N-6})^{\frac{1}{4}} (2^{\underline{m}} \underline{m}!)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \underline{Q}'^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{Q}'\right) H_{\underline{m}}\left(\underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{Q}'\right). \quad (4.2)$$

Der FC-Faktor ist als das Quadrat des normierten Überlappintegrals dieser zwei Schwingungs-WFn definiert

$$\text{FC} = I(\underline{m}, \underline{n})^2 \quad \text{mit} \quad I(\underline{m}, \underline{n}) = \mathcal{N} \int \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} \chi_{e,\underline{n}}^{(n)} d\underline{Q}, \quad (4.3)$$

wobei willkürlich über die Koordinaten des Endzustands integriert wurde.  $\mathcal{N}$  ist der Normierungsfaktor.

Um das Integral (4.3) zu berechnen, wird die Methode der *erzeugenden Funktionen* [154, 155] angewandt. Danach werden alle möglichen Integrale  $I(\underline{m}, \underline{n})$  zunächst als die Koeffizienten einer Potenzreihe (P.S.) in den Dummyvariablen  $\underline{T}$  und  $\underline{U}$  geschrieben:

$$P.S. = \sum_{\underline{m}=0}^{\infty} \sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \underline{T}^{\underline{m}} \underline{U}^{\underline{n}} \left( \frac{2^{\underline{m}} 2^{\underline{n}}}{\underline{m}! \underline{n}!} \right)^{\frac{1}{2}} I(\underline{m}, \underline{n}) \quad (4.4)$$

$$\stackrel{(4.1), (4.3)}{=} \left( \frac{\det(\underline{\Gamma}' \underline{\Gamma})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \int d\underline{Q} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} (\underline{Q}'^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{Q}' + \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma} \underline{Q})\right] \cdot \sum_{\underline{m}=0}^{\infty} \underline{T}^{\underline{m}} H_{\underline{m}}(\underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{Q}') \cdot \sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \underline{U}^{\underline{n}} H_{\underline{n}}(\underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{Q}) \quad (4.5)$$

Die erzeugende Funktion für ein einzelnes Hermitepolynom ist gegeben durch [36, 154]

$$\sum_{n=0}^{\infty} U^n H_n\left(\left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} Q\right) = \exp\left[-U^2 + 2U\left(\left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} Q\right)\right]. \quad (4.6)$$

Für den  $3N-6$ -dimensionalen Fall <sup>3</sup> erhält man somit

$$\sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \underline{U}^{\underline{n}} H_{\underline{n}}(\underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{Q}) = \exp[-\underline{U}^2 + 2\underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{U}] \quad (4.7)$$

<sup>3</sup>Wie schon in der vorausgegangenen Abschnitten wird hier der Einfachheit halber wieder von einem polyatomaren, nichtlinearen Molekül ausgegangen. Entsprechende Gleichungen in  $3N-5$  Dimensionen gelten für lineare Moleküle. Das SR-Verfahren eignet sich nicht zur Behandlung von Systemen, die in Anfangs- und Endzustand eine unterschiedliche Anzahl innerer Freiheitsgrade besitzen.

Gl.(4.7) ist gegenüber Gl.(5) in [13] etwas sorgfältiger notiert. So lassen sich in der vorliegenden Darstellung Vektoren (einfache Unterstreichung) und Matrizen (doppelte Unterstreichung) unterscheiden. Einsetzen von (4.7) in (4.5) liefert

$$P.S. = \left( \frac{\det(\underline{\underline{\Gamma}}'\underline{\underline{\Gamma}})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \exp[-\underline{U}^2 - \underline{T}^2] \cdot \int d\underline{Q} \exp\left[-\frac{1}{2}\underline{Q}'^{\dagger}\underline{\Gamma}'\underline{Q}' + 2\underline{Q}'^{\dagger}\underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}}\underline{T} - \frac{1}{2}\underline{Q}^{\dagger}\underline{\Gamma}\underline{Q} + 2\underline{Q}^{\dagger}\underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}}\underline{U}\right]. \quad (4.8)$$

Gl.(4.8) ist gegenüber Gl.(6) in [13] wiederum sorgfältiger notiert. Wenn es gelingt, den Integralausdruck in (4.8) zu berechnen, dann wird die Potenzreihe nur noch von Konstanten und Dummyvariablen abhängen. Die einzelnen Überlappintegrale  $I(\underline{m}, \underline{n})$  ergeben sich dann durch Koeffizientenvergleich zwischen Termen mit identischen Potenzen der Dummyvariablen aus dem resultierenden Ausdruck und Gl.(4.4).

Zur Berechnung müssen die unterschiedlichen Koordinatensätze  $\underline{Q}'$  und  $\underline{Q}$  in einen einheitlichen Satz überführt werden. Das kann (näherungsweise und willkürlich) mit einer linearen Transformation der Koordinaten des Anfangszustands in die Koordinaten des Endzustands geschehen, wie es zum ersten Mal von Duschinski [162] beschrieben wurde:

$$\underline{Q}' = \underline{J}\underline{Q} + \underline{K} \quad . \quad (4.9)$$

Darin bezeichnet die sog. Duschinski-Rotation  $\underline{J}$  im wesentlichen die Projektion der Richtungsvektoren der Normalkoordinaten des Anfangszustands auf die des Endzustands und  $\underline{K}$  den Differenzvektor zwischen den Ortskoordinaten der Atome im Normalkoordinatensystem

$$\underline{J} := (\underline{L}')^{-1}\underline{L} \quad \text{und} \quad \underline{K} := (\underline{L}')^{-1}\underline{R} \quad . \quad (4.10)$$

In (4.10) ist  $\underline{L}$  die Matrix der kartesisch-massegewichteten Verschiebungskoordinaten  $q_i^{(cmn)}$  (vgl. (2.53)) oder der internen Koordinaten (vgl. (3.178)), die zu der jeweiligen Normalmode  $q_i^{(n)}$  gehört.  $\underline{R}$  stellt den Differenzvektor zwischen den Gleichgewichtsgeometrien von Anfangs- und Endzustand in kartesischen Verschiebungskoordinaten (oder internen Koordinaten) dar. Eine Ableitung findet sich in Anhang A.3.

Nun muss noch die Normierungskonstante  $\mathcal{N}$  für die Normierung der Grundzustandswellenfunktion richtig gewählt werden:

$$\mathcal{N}^2 \int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d\underline{Q} \stackrel{!}{=} 1 \quad (4.11)$$

$$(4.11), (4.9) \Leftrightarrow \mathcal{N}^2 \int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d(\underline{J}^{-1}\underline{Q}' - \underline{J}^{-1}\underline{K}) = 1 \quad . \quad (4.12)$$

Gl.(4.12) ist gegenüber Gl.(13) der Originalarbeit [13] korrigiert. Andererseits soll die WF auch normiert sein (formal analoge Betrachtung wie in Anhang A.2, Gl. A.13),

wenn sie in den Koordinaten des Anfangszustands formuliert wird:

$$\int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d\underline{Q}' = 1 \quad (4.13)$$

$$(4.13, 4.12) \Rightarrow \int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d\underline{Q}' = \mathcal{N}^2 \int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d(\underline{J}^{-1} \underline{Q}' - \underline{J}^{-1} \underline{K}) \quad (4.14)$$

$$\stackrel{!}{=} \mathcal{N}^2 \det(\underline{J}^{-1}) \int |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d\underline{Q}' \quad (4.15)$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{N}^2 = \frac{1}{\det(\underline{J}^{-1})} \stackrel{?}{=} \frac{1}{\det(\underline{J})} \quad (4.16)$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{N} = \det(\underline{J})^{-\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

(4.15) gilt unter der Annahme, dass  $\underline{J}$  und  $\underline{K}$  für alle Auslenkungen unveränderlich seien und folglich als Konstanten angesehen werden können. Dies wird i.A. nur für sehr kleine Auslenkungen der Fall sein. Eine detaillierte Ableitung befindet sich in Anhang A.4. Die zweite Gleichheitsbeziehung in (4.16) gilt aufgrund der Tatsache, dass  $\underline{J}$  eine orthogonale (Rotations-)Matrix ist<sup>4</sup>, d.h.  $\underline{J}^{-1} = \underline{J}^\dagger$ , und die Determinante einer Matrix durch eine Transposition nicht verändert wird. Orthogonale Matrizen  $\underline{M}$  besitzen ferner die Eigenschaft  $\det(\underline{M}) = \pm 1$  [163]. Spezielle orthogonale Matrizen sind die sog. unimodulare Matrizen  $\underline{U}$ , für die gilt:  $\det(\underline{U}) = 1$ . Rotationsmatrizen sind unimodular [164]. Da  $\underline{J}$  eine Rotationsmatrix ist<sup>5</sup>, sollte folglich gelten  $\mathcal{N} = 1$ .

Mit (4.9) und (4.17) lässt sich (4.8) umformen:

$$\begin{aligned} P.S. &= \left( \frac{\det(\underline{\Gamma}' \underline{\Gamma})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\underline{U}^2 - \underline{T}^2) \cdot \det(\underline{J})^{-\frac{1}{2}} \cdot \\ &\int d\underline{Q} \exp \left( -\frac{1}{2} \left\{ (\underline{J} \underline{Q} + \underline{K})^\dagger \underline{\Gamma}' (\underline{J} \underline{Q} + \underline{K}) \right\} \right. \\ &\quad \left. + 2(\underline{J} \underline{Q} + \underline{K})^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T} - \frac{1}{2} \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma} \underline{Q} + 2 \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{U} \right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{\det(\underline{\Gamma}' \underline{\Gamma})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \exp(-\underline{U}^2 - \underline{T}^2) \cdot \det(\underline{J})^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp(-\frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} + 2 \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T}) \cdot \\ &\int d\underline{Q} \exp \left( -\frac{1}{2} \left\{ (\underline{J} \underline{Q})^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} \underline{Q} + \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} \underline{Q} + (\underline{J} \underline{Q})^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} \right\} \right. \\ &\quad \left. + 2(\underline{J} \underline{Q})^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T} - \frac{1}{2} \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{Q} + 2 \underline{Q}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{U} \right) \end{aligned} \quad (4.19)$$

<sup>4</sup>Das ist leicht einzusehen, denn  $\underline{J}$  und  $(\underline{J}')^{-1}$  sind orthogonal, weswegen auch ihr Produkt orthogonal ist.

<sup>5</sup>Die Identifikation von  $\underline{J}$  als Rotationsmatrix ist im Zusammenhang mit dem Normierungsfaktor eine wichtige Feststellung, die in keiner der vorangegangenen Arbeiten erwähnt oder genügend gewürdigt wird. Bei Transformationen mit anderen Matrizen kann sich das Vorzeichen des Normierungsfaktors ändern [165]. Die Behauptung von Domcke et al. [166], dass im SR-Formalismus der allgemeinste Fall eines nichtorthogonalen  $\underline{J}$  abgehandelt werde, ist nicht zutreffend.

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow \quad P.S. &= \left( \frac{\det(\underline{\underline{\Gamma}}'\underline{\underline{\Gamma}})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \det(\underline{\underline{J}})^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp \left( -\underline{\underline{U}}^2 - \underline{\underline{T}}^2 - \frac{1}{2} \underline{\underline{K}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{K}} + 2 \underline{\underline{K}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}'^{\frac{1}{2}} \underline{\underline{T}} \right) \cdot \\
&\int d\underline{\underline{Q}} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{\underline{Q}}^\dagger (\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}}) \underline{\underline{Q}} + \underline{\underline{Q}}^\dagger \underbrace{(-\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{K}} + 2 \underline{\underline{\Gamma}}^{\frac{1}{2}} \underline{\underline{U}} + 2 \underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}'^{\frac{1}{2}} \underline{\underline{T}})}_{\equiv \underline{\underline{W}}} \right).
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Gl.(4.20) unterscheidet sich von Gl.(15) bzw. (16) der Originalarbeit [13] im letzten Term von  $\underline{\underline{W}}$ . In [13] fehlt hier eine Zwei. Probleme bei der Integration von (4.20) macht der in  $\underline{\underline{Q}}$  quadratische Term im Exponentialausdruck. Durch die Matrix  $(\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}})$  werden nämlich unterschiedliche Komponenten von  $\underline{\underline{Q}}$  miteinander multipliziert. Das multidimensionale Integral reduziert sich jedoch zu einem Produkt aus 1D-Gaussintegralen, wenn eine Koordinatentransformation

$$\underline{\underline{Q}} = \underline{\underline{V}} \underline{\underline{X}} \quad , \tag{4.21}$$

mit einer unitären Matrix  $\underline{\underline{V}}$  durchgeführt wird, bei der  $\underline{\underline{V}}$  so gewählt wird, dass  $(\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}})$  in eine Diagonalmatrix  $\underline{\underline{\Theta}}$  übergeht:

$$\underline{\underline{V}}^\dagger (\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}}) \underline{\underline{V}} = \underline{\underline{\Theta}}^{\text{diag}} \quad . \tag{4.22}$$

Die unitäre Transformation ändert das Integral nicht, da die Beträge der Basisvektoren erhalten bleiben und in allen Dimensionen von  $-\infty$  bis  $+\infty$  integriert wird. Das Integral in Gl.(4.20) kann nun geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
&\int d\underline{\underline{Q}} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{\underline{Q}}^\dagger (\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}}) \underline{\underline{Q}} + \underline{\underline{Q}}^\dagger \underline{\underline{W}} \right) \\
&= \int d(\underline{\underline{V}} \underline{\underline{X}}) \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{\underline{X}}^\dagger \underline{\underline{V}}^\dagger (\underline{\underline{J}}^\dagger \underline{\underline{\Gamma}}' \underline{\underline{J}} + \underline{\underline{\Gamma}}) \underline{\underline{V}} \underline{\underline{X}} + \underline{\underline{X}}^\dagger \underline{\underline{V}}^\dagger \underline{\underline{W}} \right)
\end{aligned} \tag{4.23}$$

$$= \int d\underline{\underline{X}} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{\underline{X}}^\dagger \underline{\underline{\Theta}} \underline{\underline{X}} + \underline{\underline{X}}^\dagger \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{W}} \right) \tag{4.24}$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\underline{\underline{X}} \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_i \Theta_{ii} X_i^2 - \frac{1}{2} (-2 \underline{\underline{X}}^\dagger \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{W}}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \underline{\underline{W}}^\dagger \underline{\underline{V}}^\dagger \underline{\underline{\Theta}}^{-1} \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{W}} - \frac{1}{2} \underline{\underline{W}}^\dagger \underline{\underline{V}}^\dagger \underline{\underline{\Theta}}^{-1} \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{W}} \right)
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Gl.(4.25) wurde gegenüber (4.24) lediglich um die letzte Zeile erweitert. Der erste

Term der letzten Zeile kann aus dem Integral herausgezogen werden.

$$\begin{aligned}
& \int d\underline{Q} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{Q}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma}) \underline{Q} + \underline{Q}^\dagger \underline{W} \right) \\
&= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger \underline{V}^\dagger \underline{\Theta}^{-1} \underline{V}^{-1} \underline{W} \right) \cdot \\
& \quad \int d\underline{X} \exp \left( -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i \Theta_{ii} X_i^2 - 2 \underline{X}^\dagger \underline{V}^{-1} \underline{W} + \underline{W}^\dagger \underline{V}^\dagger \underline{\Theta}^{-1} \underline{V}^{-1} \underline{W} \right\} \right) \quad (4.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger \underline{V}^\dagger \underline{\Theta}^{-1} \underline{V}^{-1} \underline{W} \right) \cdot \\
& \quad \int d\underline{X} \exp \left( -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i \Theta_{ii} (X_i^2 - 2 X_i \{ \underline{V}^{-1} \underline{W} \}_i \Theta_{ii}^{-1} + \{ \underline{W}^\dagger \underline{V}^{-2} \underline{W} \}_i \Theta_{ii}^{-2}) \right\} \right) \\
&= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger \underline{V}^\dagger \underline{\Theta}^{-1} \underline{V}^{-1} \underline{W} \right) \cdot \\
& \quad \int d\underline{X} \exp \left( -\frac{1}{2} \left\{ \sum_i \Theta_{ii} (X_i - \{ \underline{V}^{-1} \underline{W} \}_i \Theta_{ii}^{-1})^2 \right\} \right) \quad (4.27)
\end{aligned}$$

$$= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \cdot \prod_{i=1}^{3N-6} \int dX_i \exp \left( -\frac{1}{2} \Theta_{ii} X_i^2 \right) \quad (4.28)$$

Dabei geschieht die Umwandlung der ersten Zeile von (4.27) in den linken Exponentialausdruck von (4.28) mit Hilfe von Gl.(4.22). Ferner kann der Term  $\{ \underline{V}^{-1} \underline{W} \}_i \Theta_{ii}^{-1}$  in (4.27) bei der Integration außer Acht gelassen werden, da er lediglich die Koordinate  $X_i$  verschiebt, die Integration aber von  $-\infty$  bis  $+\infty$  läuft. Die Integration kann nun ausgeführt werden:

$$\begin{aligned}
& \int d\underline{Q} \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{Q}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma}) \underline{Q} + \underline{Q}^\dagger \underline{W} \right) \\
&= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \cdot \prod_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{2\pi}{\Theta_{ii}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.29)
\end{aligned}$$

$$= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \cdot \left( (2\pi)^{3N-6} / \det(\underline{\Theta}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.30)$$

$$= \exp \left( +\frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \cdot \left( (2\pi)^{3N-6} / \det(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

Die Gleichheit von (4.30) und (4.31) ist gegeben durch (4.22) und durch die Tatsache, dass Determinanten unter unitären Transformationen unverändert bleiben.

Mit (4.31) kann Gl.(4.20) nun geschrieben werden als:

$$P.S. = \left( \frac{\det(\underline{\Gamma}'\underline{\Gamma})}{\pi^{2(3N-6)}} \right)^{\frac{1}{4}} \det(\underline{J})^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp \left( -\underline{U}^2 - \underline{T}^2 - \frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} + 2 \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T} \right) \\ \cdot \exp \left( + \frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \cdot \left( \frac{(2\pi)^{3N-6}}{\det(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.32)$$

$$= \left( \det(\underline{\Gamma}'\underline{\Gamma}) \right)^{\frac{1}{4}} \{ \det(\underline{J}(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})) \}^{-\frac{1}{2}} \cdot 2^{\frac{3N-6}{2}} \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} \right) \cdot \\ \exp \left( -\underline{U}^2 - \underline{T}^2 + 2 \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T} + \frac{1}{2} \underline{W}^\dagger (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{W} \right) \quad . \quad (4.33)$$

Rücksubstitution von  $\underline{W}$  gemäß (4.20) ergibt

$$P.S. = \left( \det(\underline{\Gamma}'\underline{\Gamma}) \right)^{\frac{1}{4}} \{ \det(\underline{J}(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})) \}^{-\frac{1}{2}} \cdot 2^{\frac{3N-6}{2}} \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} \right) \cdot \\ \exp \left( -\underline{U}^2 - \underline{T}^2 + 2 \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T} + \frac{1}{2} \langle (-\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} + 2 \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{U} + 2 \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T})^\dagger \cdot \right. \\ \left. (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} (-\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} + 2 \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underline{U} + 2 \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{T}) \rangle \right) \quad . \quad (4.34)$$

Ausmultiplizieren und umsortieren führt zu

$$P.S. = \left[ \det(\underline{\Gamma}'\underline{\Gamma})^{\frac{1}{4}} \{ \det(\underline{J}(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})) \}^{-\frac{1}{2}} \cdot 2^{\frac{3N-6}{2}} \cdot \exp \left[ -\frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} + \frac{1}{2} \underline{K}^\dagger \underline{\Gamma}'^\dagger \underline{J} (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K} \right] \right] \\ \cdot \exp \left[ \underline{U}^\dagger \underbrace{(2 \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} - 1)}_{\equiv \underline{C}} \underline{U} \right] \\ \cdot \exp \left[ -2 \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} \underbrace{(\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{K}}_{\equiv \underline{D}} \underline{U} \right] \\ \cdot \exp \left[ \underline{T}^\dagger \underbrace{(2 \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \underline{J} (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} - 1)}_{\equiv \underline{A}} \underline{T} \right] \\ \cdot \exp \left[ \underline{T}^\dagger \underbrace{(-2 \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}} \{ \underline{J} (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' - 1 \} \underline{K})}_{\equiv \underline{B}} \right] \\ \cdot \exp \left[ \underline{U}^\dagger \cdot \underbrace{4 \underline{\Gamma}^{\frac{1}{2}} (\underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}' \underline{J} + \underline{\Gamma})^{-1} \underline{J}^\dagger \underline{\Gamma}'^{\frac{1}{2}}}_{\equiv \underline{E}} \cdot \underline{T} \right] \quad . \quad (4.35)$$

Die in (4.35) gegebene Definition von  $I_0$  unterscheidet sich von Gl.(21) der Originalarbeit [13] und auch von einem späteren Korrekturvorschlag [54] im Term  $[\det(\underline{\Gamma}'\underline{\Gamma})]^{1/4} \cdot 2^{(3N-6)/2}$ . Sie entspricht dem Ergebnis in der Arbeit von Ruhoff [157] für die dort in Gl.(16) definierte Größe  $I_0(\underline{m}, \underline{n})$  mit  $\underline{m} = \underline{n} = (0, 0, \dots, 0)$ .

Mit den Definitionen in (4.35) kann die finale Gleichung für die Potenzreihe geschrieben werden als

$$P.S. = I_0 \cdot \exp[\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \underline{U}^\dagger \underline{D} + \underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T} + \underline{T}^\dagger \underline{B} + \underline{U}^\dagger \underline{E} \underline{T}] \quad . \quad (4.36)$$

Gleichsetzen mit Gl.(4.4) führt zum Ergebnis:

$$\sum_{\underline{m}=0}^{\infty} \sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \underline{T}^{\underline{m}} \underline{U}^{\underline{n}} \left( \frac{2^{\underline{m}} 2^{\underline{n}}}{\underline{m}! \underline{n}!} \right)^{\frac{1}{2}} I(\underline{m}, \underline{n}) = I_0 \cdot \exp[\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \underline{U}^\dagger \underline{D} + \underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T} + \underline{T}^\dagger \underline{B} + \underline{U}^\dagger \underline{E} \underline{T}] \quad . \quad (4.37)$$

Gl.(4.37) ist die finale Gleichung zur Berechnung von polyatomaren FC-Faktoren. Sie entspricht Gl.(22) der Originalarbeit [13], in der jedoch das Wurzeln des Bruches auf der linken Gleichungsseite vergessen wurde.

### 4.1.1 Berechnung relativer Übergangswahrscheinlichkeiten

Zur praktischen Berechnung von relativen Übergangswahrscheinlichkeiten muss in Gl.(4.37) der Exponentialausdruck in seine Reihenentwicklung expandiert werden:

$$\sum_{\underline{m}=0}^{\infty} \sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \underline{T}^{\underline{m}} \underline{U}^{\underline{n}} \left( \frac{2^{\underline{m}} 2^{\underline{n}}}{\underline{m}! \underline{n}!} \right)^{\frac{1}{2}} I(\underline{m}, \underline{n}) = I_0 \cdot \sum_{s=0}^{\infty} \frac{[\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \underline{U}^\dagger \underline{D} + \underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T} + \underline{T}^\dagger \underline{B} + \underline{U}^\dagger \underline{E} \underline{T}]^s}{s!} \quad . \quad (4.38)$$

In Gl.(4.38) ist  $\underline{n}$  der Vektor der Quantenzahlen der Endzustandsmoden (angeregter Zustand beim Absorptionsexperiment) und  $\underline{m}$  der Vektor der Quantenzahlen der Anfangszustandsmoden (GZ beim Absorptionsexperiment). Gl.(4.38) ergibt prinzipiell die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten *aller* möglichen Kombinationsbanden *simultan*. Die Berechnung einzelner FC-Faktoren mit (4.38) erfolgt durch Einsetzen der jeweiligen Quantenzahlen in  $\underline{m}$  und  $\underline{n}$  und Koeffizientenvergleich von Termen mit identischen Potenzen der Dummyvariablen  $U$  und  $T$ . Für einen einzelnen FC-Faktor können die Summen auf beiden Seiten von (4.38) ab einem bestimmten Glied abgebrochen werden. Die Vorgehensweise wird im Folgenden an einem einfachen Beispiel erläutert.

Es soll der FC-Faktor für einen Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen GZ (Anfangszustand) in den 2. Oberton der  $i$ -ten Mode des angeregten Zustands (Endzustand) berechnet werden, d.h.  $n_i = 2$ . Damit nehmen die Quantenzahlenvektoren folgende Form an

$$\underline{m} = (0, 0, \dots, 0) \quad (4.39)$$

$$\underline{n} = (0, \dots, n_i, \dots, 0) = (0, \dots, 2, \dots, 0) \quad . \quad (4.40)$$



Für die linke Seite (lhs) von (4.38) ergibt sich damit

$$\text{lhs} = \sum_{\underline{m} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}}^{\infty} \sum_{\underline{n} = \begin{pmatrix} \vdots \\ n_i \\ \vdots \end{pmatrix} = 0}^{\infty} \underbrace{\prod_{j=1}^N T_j^{m_j}}_1 \cdot \underbrace{\prod_{k=1}^N U_k^{n_k}}_{U_i^{n_i}} \cdot \left( \frac{\overbrace{\prod_{j=1}^N 2^{m_j}}^1 \overbrace{\prod_{k=1}^N 2^{n_k}}^{2^{n_i}}}{\underbrace{\prod_{j=1}^N m_j!}_1 \underbrace{\prod_{k=1}^N n_k!}_{n_i!}} \right) I(\underline{0}, \begin{pmatrix} \vdots \\ n_i \\ \vdots \end{pmatrix}) \quad (4.41)$$

$$= \sum_{n_i=0}^{\infty} U_i^{n_i} \left( \frac{2^{n_i}}{n_i!} \right)^{\frac{1}{2}} I(\underline{0}, (0, \dots, n_i, \dots, 0)) \quad (4.42)$$

$$= I(\underline{0}, (0, \dots, 0, \dots, 0)) + U_i \sqrt{2} I(\underline{0}, (0, \dots, 1, \dots, 0)) + \\ U_i^2 \sqrt{2} I(\underline{0}, (0, \dots, 2, \dots, 0)) + \dots \quad (4.43)$$

Da nur die Übergangswahrscheinlichkeit von  $I(\underline{0}, (0, \dots, 2, \dots, 0))$  berechnet werden soll, muss lediglich der dritte Term in (4.43) betrachtet werden, d.h.

$$\text{lhs} = U_i^2 \sqrt{2} I(\underline{0}, (0, \dots, 2, \dots, 0)) \quad (4.44)$$

Nun wird die rechte Gleichungsseite (rhs) von (4.38) betrachtet.

$$\text{rhs} = I_0 (1 + \{ \underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \underline{U}^\dagger \underline{D} + \underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T} + \underline{T}^\dagger \underline{B} + \underline{U}^\dagger \underline{E} \underline{T} \} + \\ \frac{1}{2} \{ \underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \underline{U}^\dagger \underline{D} + \underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T} + \underline{T}^\dagger \underline{B} + \underline{U}^\dagger \underline{E} \underline{T} \}^2 + \frac{1}{6} \{ \dots \}^3 + \dots) \quad (4.45)$$

Nach dem Ergebnis für lhs in Gl.(4.44) sind für den Koeffizientenvergleich zur Bestimmung des FC-Faktors von  $I(\underline{0}, (0, \dots, 2, \dots, 0))$  nur Terme in  $U_i^2$  von Interesse. Es müssen daher bei rhs nur solche Terme berücksichtigt werden, die quadratisch in  $U$  sind. Terme, in denen die Dummyvariable  $T$  auftritt, brauchen gar nicht betrachtet zu werden. Folglich braucht die Summe der rhs nicht über  $s > 2$  ausgedehnt zu werden, da in den höheren Gliedern nur noch Terme mit höheren Potenzen in  $U$  oder Mischterme in  $T$  und  $U$  auftreten. Aus (4.45) verbleiben schließlich nur 2 Terme, die den o.g. Anforderungen genügen:

$$\text{rhs} = I_0 (\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} + \frac{1}{2} (\underline{U}^\dagger \underline{D})(\underline{U}^\dagger \underline{D})) \quad (4.46)$$

Aus den Produkten von Matrizen und Vektoren in (4.46) entstehen Summenausdrücke, von denen wiederum nur diejenigen Terme von Interesse sind, die  $U_i^2$  enthalten.

Im Folgenden werden die Matrixprodukte zunächst separat betrachtet:

$$\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U} = \begin{pmatrix} U_1 \\ \vdots \\ U_i \\ \vdots \\ U_N \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1i} & \cdots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ C_{i1} & & C_{ii} & & C_{iN} \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & \cdots & C_{Ni} & \cdots & C_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ \vdots \\ U_i \\ \vdots \\ U_N \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} &= C_{11}U_1^2 + C_{12}U_1U_2 + \dots + \dots + C_{1N}U_1U_N \\ &+ C_{21}U_2U_1 + C_{22}U_2^2 + \dots + \dots + C_{2N}U_2U_N \\ &+ C_{i1}U_iU_1 + \dots + C_{ii}U_i^2 + \dots + C_{iN}U_iU_N \\ &+ C_{N1}U_NU_1 + C_{N2}U_NU_2 + \dots + \dots + C_{NN}U_N^2 \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} (\underline{U}^\dagger \underline{D})(\underline{U}^\dagger \underline{D}) &= (\underline{U}^\dagger \underline{D})^2 \\ &= (U_1D_1 + \dots + U_iD_i + \dots + U_ND_N)^2 \\ &= U_1^2D_1^2 + \dots + U_1U_iD_1D_i + \dots + U_1U_ND_1D_N \\ &\quad \vdots \quad \ddots + \quad \vdots \\ &\quad + U_iU_1D_iD_1 + \dots + U_i^2D_i^2 + \dots + U_iU_ND_iD_N \\ &\quad \vdots \quad \quad \quad \ddots \quad \quad \quad \vdots \\ &\quad + U_NU_1D_ND_1 + \dots + U_NU_iD_ND_i + \dots + U_N^2D_N^2 \end{aligned} \quad (4.49)$$

In (4.48) ist nur der Term  $C_{ii}U_i^2$  relevant, in (4.49) nur der Term  $D_i^2U_i^2$ , so dass für rhs lediglich folgender Ausdruck übrigbleibt:

$$\text{rhs} = I_0(U_i^2C_{ii} + \frac{1}{2}U_i^2D_i^2) \quad (4.50)$$

Mit (4.44) und (4.50) kann nun direkt der Koeffizientenvergleich durchgeführt werden.

$$\text{lhs} = \text{rhs} \quad (4.51)$$

$$\Leftrightarrow U_i^2\sqrt{2}I(0, (0, \dots, 2, \dots, 0)) = I_0(U_i^2C_{ii} + \frac{1}{2}U_i^2D_i^2) \quad (4.52)$$

$$\Leftrightarrow \frac{I(0, (0, \dots, 2, \dots, 0))}{I_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_{ii} + \frac{1}{2}D_i^2) \quad (4.53)$$

$$\Leftrightarrow \frac{I(0, (0, \dots, 2, \dots, 0))}{I_0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{2}(2C_{ii} + D_i^2) \quad (4.54)$$

$$\Leftrightarrow \frac{I^2(0, (0, \dots, 2, \dots, 0))}{I_0^2} = \frac{1}{\sqrt{8}}(2C_{ii} + D_i^2)^2 \quad (4.55)$$

Gl.(4.55) ist die finale Gleichung zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit vom Schwingungs-GZ in den 2. Oberton von Mode  $i$  des angeregten Zustands. Sie ist identisch mit der entsprechenden Gleichung in Tab. I der Originalarbeit [13]. Aus dem Beispiel sollte klar geworden sein, dass bereits in einfachen Fällen durch die Expansion eine größere Anzahl von Termen entsteht, von denen die meisten beim

nachfolgenden Koeffizientenvergleich allerdings entfallen. Obwohl die Ableitung der FC-Faktoren von höheren Obertönen, Kombinationsbanden oder *hotbands* denselben einfachen Prinzipien folgt, bereitet ihre manuelle Berechnung aufgrund der stark anwachsenden Termanzahl zunehmend Schwierigkeiten. Aus diesem Grund erschien es notwendig, diese Prozedur zu automatisieren. Mit Hilfe des Computerprogramms Mathematica [158] wurde eine Routine programmiert, in der die symbolischen Operationen bei Expansion und Koeffizientenvergleich automatisch durchgeführt werden. Damit können im Prinzip beliebige FC-Faktoren berechnet werden, was in der Praxis jedoch wegen der stark anwachsenden Termanzahl durch den verfügbaren Rechenspeicher und ansteigende CPU-Zeit limitiert wird. Es ist daher eine rationelle Lösung des Problems notwendig. Von folgenden Vereinfachungen wurde bei der Umsetzung der Routine Gebrauch gemacht:

- Der Ausdruck lhs (4.41) stellt die Potenzreihe dar, deren Koeffizienten  $I(\underline{m}, \underline{n})$  sind. Die Summen laufen im Prinzip jeweils von 0 bis  $+\infty$ , aber da man immer nur an endlichen Quantenzahlen interessiert ist und höhere Summenglieder keine Beiträge mehr zu den niedrigeren Ordnungen liefern, kann man die Summen über  $\underline{m}$  bzw.  $\underline{n}$  nach dem maximalen Wert der jeweiligen Quantenzahlen  $m_i$  bzw.  $n_j$  abbrechen lassen.

Als Beispiel werde eine einfache Anregung vom Schwingungsgrundzustand in den fünften Oberton von Mode  $j$  des angeregten Zustands betrachtet: Hier läuft die Summe von  $n_j = 0, \dots, 5$ . Alle anderen Summen laufen von 0 bis 0, d.h. sie fallen weg.

- Aus diesem Grund braucht das Problem auch nicht in jedem Fall in der vollen Dimensionalität  $N$  der Normalmoden betrachtet zu werden, sondern nur in denjenigen Dimensionen in denen sich die Quantenzahlen von Null unterscheiden.
- Der Ausdruck rhs (4.45) stellt die Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion dar. Auch hier liegt im Prinzip eine unendliche Summe vor, deren höhere Glieder jedoch analog zum unter dem ersten Punkt Gesagten für den Koeffizientenvergleich nicht von Bedeutung sind. Der Summenindex  $s$  braucht lediglich bis zur *Summe der maximalen Quantenzahlen* zu laufen, die in jeder der Moden des Grundzustands und des angeregten Zustands erreicht wird.

Beispiel: Eine Anregung aus dem zweiten Oberton einer GZ-Mode in den dritten Oberton einer Mode des angeregten Zustands werde betrachtet. Dann muss  $s$  bis  $3+4=7$  laufen.

Ein weiteres Beispiel: Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand in eine Kombinationsbande ( $n_j = 2, n_k = 3$ ). Hier läuft  $s$  von  $0 \dots 5$ . Es ist zu beachten, dass dadurch i.A. Terme generiert werden, die von höherer Ordnung in  $U_i$  bzw.  $T_i$  sind, als die maximale Quantenzahl in der Mode  $i$  bzw.  $j$ . Das liegt an den quadratischen Ausdrücken  $\underline{U}^\dagger \underline{C} \underline{U}$  bzw.  $\underline{T}^\dagger \underline{A} \underline{T}$  in (4.45).

Trotz dieser Vereinfachungen, nimmt die Komplexität der entstehenden Ausdrücke rasch mit zunehmenden Quantenzahlen zu. Die aufwändigste in dieser Arbeit präsen-

tierte Berechnung ist die des Überlappintegrals  $I(\underline{m}=(\dots m_i=2, \dots), \underline{n}=(\dots n_j=2, \dots, n_k=9, \dots))$  (letzter Tabelleneintrag). Hierbei wurden durch Expansion der rhs entsprechend Gl.(4.45) unter Berücksichtigung der o.g. Vereinfachungen eine Anzahl von 497420 Termen generiert, von denen nach Koeffizientenvergleich 95 übrigblieben.

Tabelle 4.1.1 präsentiert die nach dieser Methode berechneten Überlappintegrale in einer ähnlichen Form wie in Tab. I der Originalarbeit [13], allerdings sind hier die relativen Überlappungsintegrale  $\frac{I(\underline{m}, \underline{n})}{I(\underline{0}, \underline{0})}$  und nicht deren Quadrate (d.h. FC-Faktoren) notiert. Die Einträge für

$$\frac{I(\underline{0}, (n_i=6))}{I(\underline{0}, \underline{0})}, \quad \frac{I(\underline{0}, (n_i=1, n_j=1, n_k=1, n_l=1))}{I(\underline{0}, \underline{0})}, \quad (4.56)$$

$$\frac{I(\underline{0}, (n_i=2, n_j=1, n_k=1))}{I(\underline{0}, \underline{0})}, \quad (4.57)$$

$$\frac{I(\underline{0}, (n_i=3, n_j=1))}{I(\underline{0}, \underline{0})} \quad \text{und} \quad \frac{I(\underline{0}, (n_i=3, n_j=2))}{I(\underline{0}, \underline{0})} \quad (4.58)$$

in [13, 54] mussten revidiert werden. Die Fehler in den Überlappintegralen (4.56) wurden bereits von Ruhoff [157] bemerkt und korrigiert (Tab.2 in [157]). Auch der Fehler im Überlappintegral (4.57) wurde von Ruhoff bemerkt. Sein Korrekturvorschlag enthält jedoch selbst wiederum einen Fehler. Weitere Fehler der Originalarbeit [13] in den Integralen (4.58) werden hier zum ersten mal erwähnt. Für die meisten praktischen Zwecke sollten die gegebenen Überlappintegrale ausreichen, insbesondere wenn bedacht wird, dass die harmonische Näherung für höhere Quantenzahlen meist zunehmend schlecht wird.

Die neu abgeleiteten FC-Faktoren wurden im Programm VIBROLA (vgl. Kap.C) implementiert erweisen sich als wertvoll bei der Berechnung vibronischer Intensitäten von langen, weitgehend harmonischen Progressionen und in Absorptionsmessungen, bei denen die Temperaturabhängigkeit von *hotband*-Intensitäten im Vergleich zu Progressionen im angeregten Zustand eine Interpretationshilfe darstellt. Ein Beispiel für ein solches System stellt das vibronische Absorptionsspektrum des  $1^1\text{B}_{3g}$  Zustands von *para*-Benzochinon dar, das in Kap. 5.3.5.7 diskutiert wird.

**Tab. 4.1:** Relative Überlappungsintegrale vibronischer Übergänge in harmonischer Näherung. Die Quantenzahlen des Anfangszustands sind gegeben durch den Vektor  $\underline{m}=(m_1, m_2, \dots, m_N)$ , die Quantenzahlen des Endzustands durch den Vektor  $\underline{n}=(n_1, n_2, \dots, n_N)$ .

Quantenzahlen in den Moden					$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$	
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$n, m_{other}$	
Anregung aus dem vibratorischen Grundzustand in verschiedene Niveaus einer Endzustandsmode ("reine Progressionen").						
Die Anzahl von Termen beträgt jeweils $\lceil \frac{n_i+1}{2} \rceil$ .						
0	0	0	0	0	1	
1	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$D_i$
2	0	0	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$(2C_{ii} + D_i^2)$
3	0	0	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{3}}$	$(6C_{ii}D_i + D_i^3)$
4	0	0	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{6}}$	$(12C_{ii}^2 + 12C_{ii}D_i^2 + D_i^4)$
5	0	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{15}}$	$(60C_{ii}^2D_i + 20C_{ii}D_i^3 + D_i^5)$
6	0	0	0	0	$\frac{1}{96\sqrt{5}}$	$(120C_{ii}^3 + 180C_{ii}^2D_i^2 + 30C_{ii}D_i^4 + D_i^6)$
7	0	0	0	0	$\frac{1}{96\sqrt{70}}$	$(D_i(840C_{ii}^3 + 420C_{ii}^2D_i^2 + 42C_{ii}D_i^4 + D_i^6))$
8	0	0	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{70}}$	$(1680C_{ii}^4 + 3360C_{ii}^3D_i^2 + 840C_{ii}^2D_i^4 + 56C_{ii}D_i^6 + D_i^8)$
9	0	0	0	0	$\frac{1}{2304\sqrt{35}}$	$(D_i(15120C_{ii}^4 + 10080C_{ii}^3D_i^2 + 1512C_{ii}^2D_i^4 + 72C_{ii}D_i^6 + D_i^8))$
10	0	0	0	0	$\frac{1}{23034\sqrt{7}}$	$(30240C_{ii}^5 + 75600C_{ii}^4D_i^2 + 25200C_{ii}^3D_i^4 + 2520C_{ii}^2D_i^6 + 90C_{ii}D_i^8 + D_i^{10})$
11	0	0	0	0	$\frac{1}{23040\sqrt{154}}$	$(D_i(332640C_{ii}^5 + 277200C_{ii}^4D_i^2 + 55440C_{ii}^3D_i^4 + 3960C_{ii}^2D_i^6 + 110C_{ii}D_i^8 + D_i^{10}))$
Anregung aus dem vibratorischen Grundzustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.						
Kombinationsbanden von zwei Endzustandsmoden (eine davon im ersten angeregten Niveau). Für alle Ausdrücke muss gelten $j \neq i$ .						
Die Anzahl von Termen beträgt jeweils $n_i+n_j$						
1	1	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$(2C_{ij} + D_iD_j)$
2	1	0	0	0	$\frac{1}{4}$	$(4C_{ij}D_i^2 + 2C_{ii}D_j + D_i^2D_j)$
3	1	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{96}}$	$(12C_{ii}C_{ij} + 6C_{ij}D_i^2 + 6C_{ii}D_iD_j + D_i^3D_j)$
4	1	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{768}}$	$(48C_{ii}C_{ij}D_i + 8C_{ij}D_i^3 + 12C_{ii}^2D_j + 12C_{ii}D_i^2D_j + D_i^4D_j)$
5	1	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{30}}$	$(120C_{ii}^2C_{ij} + 120C_{ii}C_{ij}D_i^2 + 10C_{ij}D_i^4 + 60C_{ii}^2D_iD_j + 20C_{ii}D_i^3D_j + D_i^5D_j)$

**Tab. 4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden						$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$
6	1	0	0	0	0	$\frac{1}{96\sqrt{10}} (720C_{ij}^2C_{ij}D_i + 240C_{ii}C_{ij}D_i^3 + 12C_{ij}D_i^5 + 120C_{ii}^3D_i^3 + 180C_{ii}^2D_i^2D_j + 30C_{ii}D_i^4D_j + D_i^6D_j)$
7	1	0	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{35}} (1680C_{ii}^3C_{ij} + 2520C_{ii}^2C_{ij}D_i^2 + 420C_{ii}C_{ij}D_i^4 + 14C_{ij}D_i^6 + 840C_{ii}^3D_i^3D_j + 420C_{ii}^2D_i^2D_j + D_i^7D_j)$
8	1	0	0	0	0	$\frac{1}{768\sqrt{35}} (13440C_{ii}^3C_{ij}D_i + 6720C_{ii}^2C_{ij}D_i^3 + 672C_{ii}C_{ij}D_i^5 + 16C_{ij}D_i^7 + 1680C_{ii}^4D_j + 3360C_{ii}^3D_i^2D_j + 840C_{ii}^2D_i^4D_j + 56C_{ii}D_i^6D_j + D_i^8D_j)$
9	1	0	0	0	0	$\frac{1}{2304\sqrt{70}} (30240C_{ii}^4C_{ij} + 60480C_{ii}^3C_{ij}D_i^2 + 15120C_{ii}^2C_{ij}D_i^4 + 1008C_{ii}C_{ij}D_i^6 + 18C_{ij}D_i^8 + 15120C_{ii}^4D_iD_j + 10080C_{ii}^3D_i^2D_j + 1512C_{ii}^2D_i^3D_j + 72C_{ii}D_i^5D_j + D_i^9D_j)$
10	1	0	0	0	0	$\frac{1}{23040\sqrt{14}} (302400C_{ii}^4C_{ij}D_i + 201600C_{ii}^3C_{ij}D_i^3 + 30240C_{ii}^2C_{ij}D_i^5 + 1440C_{ii}C_{ij}D_i^7 + 20C_{ij}D_i^9 + 30240C_{ii}^5D_j + 75600C_{ii}^4D_i^2D_j + 25200C_{ii}^3D_i^4D_j + 2520C_{ii}^2D_i^6D_j + 90C_{ii}D_i^8D_j + D_i^{10}D_j)$
11	1	0	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{77}} (665280C_{ii}^5C_{ij} + 1663200C_{ii}^4C_{ij}D_i^2 + 554400C_{ii}^3C_{ij}D_i^4 + 55440C_{ii}^2D_i^3D_j + 55440C_{ii}^3D_i^5D_j + 3960C_{ii}^2D_i^7D_j + 110C_{ii}D_i^9D_j + D_i^{11}D_j)$

Anregung aus dem vibratorischen Grundzustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.

Kombinationsbanden von zwei Endzustandsmoden (eine davon im zweiten angeregten Niveau). Für alle Ausdrücke muss gelten  $j \neq i$ .

Die Anzahl an Termen ist  $n_i n_j + 2$  für  $n_i + n_j$  gerade und  $n_i n_j + 1$  für  $n_i + n_j$  ungerade.

2	2	0	0	0	0	$\frac{1}{8} (8C_{ij}^2 + 4C_{ii}C_{jj} + 2C_{jj}D_i^2 + 8C_{ij}D_iD_j + 2C_{ii}D_j^2 + D_i^2D_j^2)$
3	2	0	0	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{6}} (24C_{ij}^2D_i + 12C_{ii}C_{jj}D_i + 2C_{jj}D_i^3 + 24C_{ii}C_{ij}D_j + 12C_{ij}D_i^2D_j + 6C_{ii}D_iD_j^2 + D_i^3D_j^2)$
4	2	0	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{3}} (96C_{ii}C_{ij}^2 + 24C_{ii}^2C_{jj} + 48C_{ij}^2D_i^2 + 24C_{ii}C_{jj}D_i^2 + 2C_{jj}D_i^4 + 96C_{ii}C_{ij}D_iD_j + 16C_{ij}D_i^3D_j + 12C_{ii}D_i^2D_j^2 + D_i^4D_j^2)$
5	2	0	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{30}} (480C_{ii}C_{ij}^2D_i + 120C_{ii}^2C_{jj}D_i + 80C_{ij}^2D_i^3 + 40C_{ii}C_{jj}D_i^3 + 2C_{jj}D_i^5 + 240C_{ii}C_{ij}D_i^2D_j + 20C_{ij}D_i^4D_j + 60C_{ii}^2D_iD_j^2 + 20C_{ii}D_i^3D_j^2 + D_i^5D_j^2)$
6	2	0	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{10}} (1440C_{ii}^2C_{ij}^2 + 240C_{ii}^3C_{jj} + 1440C_{ii}C_{ij}^2D_i^2 + 360C_{ii}^2C_{jj}D_i^2 + 120C_{ij}^2D_i^4 + 60C_{ii}C_{jj}D_i^4 + 2C_{jj}D_i^6 + 1440C_{ii}^2C_{ij}D_iD_j + 480C_{ii}C_{ij}D_i^3D_j + 24C_{ij}D_i^5D_j + 120C_{ii}^2D_i^2D_j^2 + 180C_{ii}D_i^4D_j^2 + 30C_{ii}D_i^6D_j^2 + D_i^8D_j^2)$
7	2	0	0	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{35}} (10080C_{ii}^2C_{ij}^2D_i + 1680C_{ii}^3C_{jj}D_i + 3360C_{ii}C_{ij}^2D_i^3 + 840C_{ii}^2C_{jj}D_i^3 + 168C_{ij}^2D_i^5 + 84C_{ii}C_{jj}D_i^5 + 2C_{jj}D_i^7 + 3360C_{ii}^3C_{ij}D_iD_j + 5040C_{ii}^2C_{ij}D_i^2D_j + 840C_{ii}C_{ij}D_i^4D_j + 28C_{ij}D_i^6D_j + 840C_{ii}^3D_i^3D_j^2 + 420C_{ii}^2D_i^2D_j^2 + 42C_{ii}D_i^4D_j^2 + D_i^7D_j^2)$
8	2	0	0	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{35}} (26880C_{ii}^3C_{ij}^2 + 3360C_{ii}^4C_{jj} + 40320C_{ii}^2C_{ij}^2D_i^2 + 6720C_{ii}^3C_{jj}D_i^2 + 6720C_{ii}C_{ij}^2D_i^4 + 1680C_{ii}^2C_{ij}D_i^4 + 224C_{ij}^2D_i^6 + 112C_{ii}C_{jj}D_i^6 + 2C_{jj}D_i^8 + 26880C_{ii}^3C_{ij}D_iD_j + 13440C_{ii}^2C_{ij}D_i^2D_j + 1344C_{ii}C_{ij}D_i^3D_j + 32C_{ij}D_i^5D_j + 1680C_{ii}^4D_j^2 + 3360C_{ii}^3D_i^2D_j^2 + 840C_{ii}^2D_i^4D_j^2 + 56C_{ii}D_i^6D_j^2 + D_i^8D_j^2)$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$	
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert							
8	2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{35}} (1680C_{ii}^4(2C_{jj} + D_j^2) + 3360C_{ii}^3(8C_{ij}^2 + 8C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 840C_{ii}^2D_i^2(48C_{ij}^2 + 16C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 56C_{ii}D_i^4(120C_{ij}^2 + 24C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + D_i^6(224C_{ij}^2 + 32C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)))$
9	2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{70}} (241920C_{ii}^3C_{ij}^2D_i + 30240C_{ii}^4C_{ij}D_i + 120960C_{ii}^2C_{ij}^2D_i^3 + 20160C_{ii}^3C_{ij}D_i^3 + 12096C_{ii}C_{ij}^2D_i^5 + 3024C_{ii}^2C_{ij}D_i^5 + 288C_{ij}^2D_i^7 + 144C_{ii}C_{ij}D_i^7 + 2C_{ij}D_i^9 + 60480C_{ii}^4C_{ij}D_j + 120960C_{ii}^3C_{ij}D_i^2D_j + 30240C_{ii}^2C_{ij}D_i^4D_j + 2016C_{ii}C_{ij}D_i^6D_j + 36C_{ij}D_i^8D_j + 15120C_{ii}^4D_iD_j^2 + 10080C_{ii}^3D_i^3D_j^2 + 1512C_{ii}^2D_i^5D_j^2 + 72C_{ii}D_i^7D_j^2 + D_i^9D_j^2)$
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert							
9	2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{70}} (15120C_{ii}^4(2C_{jj}D_i + D_j(4C_{ij} + D_iD_j)) + 10080C_{ii}^3D_i(24C_{ij}^2 + 12C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 1512C_{ii}^2D_i^3(80C_{ij}^2 + 20C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 72C_{ii}D_i^5(168C_{ij}^2 + 28C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + D_i^7(288C_{ij}^2 + 36C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)))$
10	2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{14}} (604800C_{ii}^4C_{ij}^2 + 60480C_{ii}^5C_{ij} + 1209600C_{ii}^3C_{ij}^2D_i^2 + 151200C_{ii}^4C_{ij}D_i^2 + 302400C_{ii}^2C_{ij}^2D_i^4 + 50400C_{ii}^3C_{ij}D_i^4 + 20160C_{ii}C_{ij}^2D_i^6 + 5040C_{ii}^2C_{ij}D_i^6 + 360C_{ij}^2D_i^8 + 180C_{ii}C_{ij}D_i^8 + 2C_{ij}D_i^{10} + 604800C_{ii}^4C_{ij}D_iD_j + 403200C_{ii}^3C_{ij}D_i^3D_j + 60480C_{ii}^2C_{ij}D_i^5D_j + 2880C_{ii}C_{ij}D_i^7D_j + 40C_{ij}D_i^9D_j + 30240C_{ii}^5D_j^2 + 75600C_{ii}^4D_j^2 + 25200C_{ii}^3D_j^2 + 2520C_{ii}^2D_j^2 + 90C_{ii}D_j^8 + D_i^{10}D_j^2)$
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert							
10	2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{14}} (30240C_{ii}^5(2C_{jj} + D_j^2) + 75600C_{ii}^4(8C_{ij}^2 + 8C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 25200C_{ii}^3D_i^2(48C_{ij}^2 + 16C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 2520C_{ii}^2D_i^4(120C_{ij}^2 + 24C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + 90C_{ii}D_i^6(224C_{ij}^2 + 32C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)) + D_i^8(360C_{ij}^2 + 40C_{ij}D_iD_j + D_i^2(2C_{jj} + D_j^2)))$
Anregung aus dem vibratorischen Grundzustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.							
Kombinationsbanden von drei Endzustandsmoden (Zwei davon im ersten angeregten Niveau). Für alle Ausdrücke muss gelten: $i \neq j \neq k$ .							
1	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{8}} (2C_{jk}D_i + 2C_{ik}D_j + 2C_{ij}D_k + D_iD_jD_k)$
2	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}} (8C_{ij}C_{ik} + 4C_{ii}C_{jk} + 2C_{jk}D_i^2 + 4C_{ik}D_iD_j + 4C_{ij}D_iD_k + 2C_{ii}D_jD_k + D_i^2D_jD_k)$
3	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{3}} (24C_{ij}C_{ik}D_i + 12C_{ii}C_{jk}D_i + 2C_{jk}D_i^3 + 12C_{ii}C_{ik}D_j + 6C_{ik}D_i^2D_j + 12C_{ii}C_{ij}D_k + 6C_{ij}D_i^2D_k + D_i^3D_jD_k)$
4	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{6}} (96C_{ii}C_{ij}C_{ik} + 24C_{ii}^2C_{jk} + 48C_{ij}C_{ik}D_i^2 + 24C_{ii}C_{jk}D_i^2 + 2C_{jk}D_i^4 + 48C_{ii}C_{ik}D_iD_j + 8C_{ik}D_i^3D_j + 48C_{ii}C_{ij}D_iD_k + 8C_{ij}D_i^3D_k + 12C_{ii}^2D_jD_k + 12C_{ii}D_i^2D_jD_k + D_i^4D_jD_k)$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)



Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$m_{other}$	
4	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{6}} (12C_{ii}^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 12C_{ii}^2(4C_{ij}(2C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + D_iD_jD_k)) + D_i^2(8C_{ij}(6C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 8C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
5	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{15}} (60C_{ii}^2(2C_{jk}D_i + 2C_{ik}D_j + 2C_{ij}D_k + D_iD_jD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 10C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^3(10C_{ij}(8C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 10C_{ik}D_j + D_iD_jD_k))$
6	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{5}} (120C_{ii}^3(2C_{jk} + D_jD_k) + 180C_{ii}^2(4C_{ij}(2C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 4C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 30C_{ii}D_i^2(8C_{ij}(6C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 8C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^4(12C_{ij}(10C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 12C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
7	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{70}} (840C_{ii}^3(2C_{jk}D_i + 2C_{ik}D_j + 2C_{ij}D_k + D_iD_jD_k) + 420C_{ii}^2D_i(6C_{ij}(4C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 6C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 42C_{ii}D_i^3(10C_{ij}(8C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 10C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^5(14C_{ij}(12C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 14C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
8	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{768\sqrt{70}} (1680C_{ii}^4(2C_{jk} + D_jD_k) + 3360C_{ii}^3(4C_{ij}(2C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 4C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 840C_{ii}^2D_i^2(8C_{ij}(6C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 8C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 56C_{ii}D_i^4(12C_{ij}(10C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 12C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^6(16C_{ij}(14C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 16C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
9	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{35}} (15120C_{ii}^4(2C_{jk}D_i + 2C_{ik}D_j + 2C_{ij}D_k + D_iD_jD_k) + 10080C_{ii}^3D_i(6C_{ij}(4C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 6C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 1512C_{ii}^2D_i^2(10C_{ij}(8C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 10C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 72C_{ii}D_i^5(14C_{ij}(12C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 14C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^7(18C_{ij}(16C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 18C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
10	1	1	0	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{7}} (30240C_{ii}^5(2C_{jk} + D_jD_k) + 75600C_{ii}^4(4C_{ij}(2C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 4C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 25200C_{ii}^3D_i^2(8C_{ij}(6C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 8C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 2520C_{ii}^2D_i^4(12C_{ij}(10C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 12C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + 90C_{ii}D_i^6(16C_{ij}(14C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 16C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)) + D_i^8(20C_{ij}(18C_{ik} + D_iD_k) + D_i(2C_{jk}D_i + 20C_{ik}D_j + D_iD_jD_k)))$
Anregung aus dem vibratorischen Grundzustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.							
Kombinationsbanden von vier Endzustandsmoden (alle im ersten angeregten Niveau). Für den Ausdruck muss gelten: $i \neq j \neq k \neq l$ .							
1	1	1	1	0	0	0	$\frac{1}{4} (4C_{il}C_{jk} + 4C_{ik}C_{jl} + 4C_{ij}C_{kl} + 2C_{kl}D_iD_j + 2C_{il}D_iD_k + 2C_{jk}D_jD_l + 2C_{il}D_jD_k + 2C_{ik}D_jD_l + 2C_{ij}D_kD_l + D_iD_jD_kD_l)$
Anregung in den schwingungsquantenlosen Endzustand. Kombinationsbanden von zwei Anfangszustandsmoden. Für alle Ausdrücke muss gelten $j \neq i$ .							
0	0	0	4	2	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{3}} (96A_{ii}A_{ij}^2 + 24A_{ii}^2A_{jj} + 48A_{ii}^2B_i^2 + 24A_{ii}A_{jj}B_i^2 + 2A_{jj}B_i^4 + 96A_{ii}A_{ij}B_iB_j + 16A_{ij}B_i^3B_j + 12A_{ii}B_i^2B_j^2 + 12A_{ij}B_i^2B_j^2 + B_i^4B_j^2)$
:	:	:	:	:	:	:	Vergleiche mit $n_i = 4, n_j = 2 \Rightarrow$ Ausdrücke für Anfangszustandskombinationen sind analog zu Endzustandskombinationen, lediglich die folgenden Matrixelemente müssen vertauscht werden:

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)



Quantenzahlen in den Moden					$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$n_i, m_i, m_j, m_{other}$	
$C_{ii} \rightarrow A_{ii}, C_{ij} \rightarrow A_{ij}, C_{jj} \rightarrow A_{jj}, D_i \rightarrow B_i, D_j \rightarrow B_j$ .					
Anregung in den schwingungsquantenlosen Endzustand aus verschiedenen Niveaus einer Anfangszustandsmode ("reine hotbands"):					
:	:	:	:	:	Reine hotbands werden analog wie reine Progressionen berechnet.
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.					
Kombinationen von einer Anfangszustandsmode (erstes angeregtes Niveau) und einer Endzustandsmode. Für alle Ausdrücke ist $j = i$ erlaubt.					
Anzahl von Termen: $m_i + n_j$ .					
0	1	0	0	0	$\frac{1}{2} (B_i D_j + E_{ij})$
0	2	0	0	0	$\frac{1}{4} (2 B_i C_{jj} + B_i D_j^2 + 2 D_j E_{ij})$
0	3	0	0	0	$\frac{1}{4} (6 B_i C_{ij} D_j + B_i D_j^3 + 6 C_{ij} E_{ij} + 3 D_j^2 E_{ij})$
0	4	0	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{6}} (12 B_i C_{jj}^2 + 12 B_i C_{ij} D_j^2 + B_i D_j^4 + 24 C_{ij} D_j E_{ij} + 4 D_j^3 E_{ij})$
0	5	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{3}} (60 B_i C_{jj}^2 D_j + 20 B_i C_{ij} D_j^3 + B_i D_j^5 + 60 C_{ij}^2 E_{ij} + 60 C_{ij} D_j^2 E_{ij} + 5 D_j^4 E_{ij})$
0	6	0	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{30}} (120 B_i C_{jj}^3 + 180 B_i C_{ij}^2 D_j^2 + 30 B_i C_{ij} D_j^4 + B_i D_j^6 + 360 C_{ij}^2 D_j E_{ij} + 120 C_{ij} D_j^3 E_{ij} + 6 D_j^5 E_{ij})$
0	7	0	0	0	$\frac{1}{96\sqrt{10}} (840 B_i C_{jj}^3 D_j + 420 B_i C_{ij}^2 D_j^3 + 42 B_i C_{ij} D_j^5 + B_i D_j^7 + 840 C_{ij}^3 E_{ij} + 1260 C_{ij}^2 D_j^2 E_{ij} + 210 C_{ij} D_j^4 E_{ij} + 7 D_j^6 E_{ij})$
0	8	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{35}} (1680 B_i C_{jj}^4 + 3360 B_i C_{ij}^3 D_j^2 + 840 B_i C_{ij}^2 D_j^4 + 56 B_i C_{ij} D_j^6 + B_i D_j^8 + 6720 C_{ij}^3 D_j E_{ij} + 3360 C_{ij}^2 D_j^2 E_{ij} + 336 C_{ij} D_j^4 E_{ij} + 8 D_j^7 E_{ij})$
0	9	0	0	0	$\frac{1}{768\sqrt{35}} (15120 B_i C_{jj}^4 D_j + 10080 B_i C_{ij}^3 D_j^3 + 1512 B_i C_{ij}^2 D_j^5 + 72 B_i C_{ij} D_j^7 + B_i D_j^9 + 15120 C_{ij}^4 E_{ij} + 30240 C_{ij}^3 D_j^2 E_{ij} + 7560 C_{ij}^2 D_j^4 E_{ij} + 504 C_{ij} D_j^6 E_{ij} + 9 D_j^8 E_{ij})$
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert					
0	9	0	0	0	$\frac{1}{2304\sqrt{70}} (B_i (15120 C_{jj}^4 D_j + 10080 C_{ij}^3 D_j^3 + 1512 C_{ij}^2 D_j^5 + 72 C_{ij} D_j^7 + D_j^9) + 9 (1680 C_{ij}^4 + 3360 C_{ij}^3 D_j^2 + 840 C_{ij}^2 D_j^4 + 56 C_{ij} D_j^6 + D_j^8) E_{ij})$
0	10	0	0	0	$\frac{1}{23040\sqrt{14}} (30240 B_i C_{jj}^5 + 75600 B_i C_{ij}^4 D_j^2 + 25200 B_i C_{ij}^3 D_j^4 + 2520 B_i C_{ij}^2 D_j^6 + 90 B_i C_{ij} D_j^8 + B_i D_j^{10} + 151200 C_{ij}^4 D_j E_{ij} + 100800 C_{ij}^3 D_j^2 E_{ij} + 15120 C_{ij}^2 D_j^4 E_{ij} + 720 C_{ij} D_j^6 E_{ij} + 10 D_j^8 E_{ij})$
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert					
0	10	0	0	0	$\frac{1}{23040\sqrt{14}} (B_i (30240 C_{jj}^5 + 75600 C_{ij}^4 D_j^2 + 25200 C_{ij}^3 D_j^4 + 2520 C_{ij}^2 D_j^6 + 90 C_{ij} D_j^8 + D_j^{10}) + 10 D_j (15120 C_{ij}^4 + 10080 C_{ij}^3 D_j^2 + 1512 C_{ij}^2 D_j^4 + 72 C_{ij} D_j^6 + D_j^8) E_{ij})$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden					$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$m_i$	$n_j, m_{other}$	
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.					
Kombination einer Anfangszustandsmode (zweites angeregtes Niveau) und einer Endzustandsmode. Für alle Ausdrücke ist $j = i$ erlaubt.					
Anzahl an Termen: $m_i, n_j + 2$ , falls $m_i + n_j$ gerade und $m_i, n_j + 1$ , falls $m_i + n_j$ ungerade.					
0	1	0	0	0	$\frac{1}{4}(2A_{ii}D_j + B_i^2D_j + 2B_iE_{ij})$
0	2	0	0	0	$\frac{1}{8}(4A_{ii}C_{jj} + 2B_i^2C_{jj} + 2A_{ii}D_j^2 + 4B_iD_jE_{ij} + 2E_{ij}^2)$
0	3	0	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{6}}(12A_{ii}C_{jj}D_j + 6B_i^2C_{jj}D_j + 2A_{ii}D_j^3 + B_i^2D_j^3 + 12B_iC_{jj}E_{ij} + 6B_iD_j^2E_{ij} + 6D_jE_{ij}^2)$
0	4	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{3}}(24A_{ii}C_{jj}^2 + 12B_i^2C_{jj}^2 + 24A_{ii}C_{jj}D_j^2 + 12B_i^2C_{jj}D_j^2 + 2A_{ii}D_j^4 + B_i^2D_j^4 + 48B_iC_{jj}D_jE_{ij} + 8B_iD_j^3E_{ij} + 24C_{jj}E_{ij}^2 + 12D_j^2E_{ij}^2)$
0	5	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{30}}(120A_{ii}C_{jj}^2D_j + 60B_i^2C_{jj}^2D_j + 40A_{ii}C_{jj}D_j^3 + 20B_i^2C_{jj}D_j^3 + 2A_{ii}D_j^5 + B_i^2D_j^5 + 120B_iC_{jj}E_{ij} + 120B_iD_j^3E_{ij} + 120B_iC_{jj}D_j^2E_{ij} + 10B_iD_j^4E_{ij} + 120C_{jj}D_jE_{ij}^2 + 20D_j^3E_{ij}^2)$
0	6	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{10}}(2A_{ii}(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6) + B_i^2(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6) + 12B_iD_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij} + 30(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^2)$
0	7	0	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{35}}(2A_{ii}(840C_{jj}^3D_j + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij} + 42D_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^2)$
0	8	0	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{35}}(2A_{ii}(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8) + B_i^2(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8) + 16B_iD_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij} + 56(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^2)$
0	9	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{70}}(30240A_{ii}C_{jj}^4D_j + 15120B_i^2C_{jj}^4D_j + 20160A_{ii}C_{jj}^3D_j^3 + 10080B_i^2C_{jj}^3D_j^3 + 3024A_{ii}C_{jj}^2D_j^5 + 1512B_i^2C_{jj}^2D_j^5 + 144A_{ii}C_{jj}D_j^7 + 72B_i^2C_{jj}D_j^7 + 2A_{ii}D_j^9 + B_i^2D_j^9 + 30240B_iC_{jj}E_{ij} + 60480B_iC_{jj}^3D_j^2E_{ij} + 15120B_iC_{jj}^2D_j^4E_{ij} + 1008B_iC_{jj}D_j^6E_{ij} + 18B_iD_j^8E_{ij} + 60480C_{jj}^3D_jE_{ij}^2 + 3024C_{jj}D_j^5E_{ij}^2 + 72D_j^7E_{ij}^2)$
Folgender Ausdruck ist gegenüber dem vorherigen faktorisiert					
0	9	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{70}}(2A_{ii}(15120C_{jj}^4D_j + 10080C_{jj}^3D_j^3 + 1512C_{jj}^2D_j^5 + 72C_{jj}D_j^7 + D_j^9) + B_i^2(15120C_{jj}^4D_j + 10080C_{jj}^3D_j^3 + 1512C_{jj}^2D_j^5 + 72C_{jj}D_j^7 + D_j^9) + 18B_i(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij} + 72D_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^2)$
0	10	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{14}}(2A_{ii}(30240C_{jj}^5 + 75600C_{jj}^4D_j^2 + 25200C_{jj}^3D_j^4 + 2520C_{jj}^2D_j^6 + 90C_{jj}D_j^8 + D_j^{10}) + B_i^2(30240C_{jj}^5 + 75600C_{jj}^4D_j^2 + 25200C_{jj}^3D_j^4 + 2520C_{jj}^2D_j^6 + 90C_{jj}D_j^8 + D_j^{10}) + 20B_iD_j(15120C_{jj}^4 + 10080C_{jj}^3D_j^2 + 1512C_{jj}^2D_j^4 + 72C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij} + 90(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij}^2)$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$	
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.							
Kombination einer Anfangszustandsmode (drittes angeregtes Niveau) und einer Endzustandsmode. Für alle Ausdrücke ist $j = i$ erlaubt.							
0	1	0	0	3	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{6}}(6A_{ii}B_iD_j + B_i^3D_j + 6A_{ii}E_{ij} + 3B_i^2E_{ij})$
0	2	0	0	3	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{6}}(12A_{ii}B_iC_{jj} + 2B_i^3C_{jj} + 6A_{ii}B_iD_j^2 + B_i^3D_j^2 + 12A_{ii}D_jE_{ij} + 6B_i^2D_jE_{ij} + 6B_iE_{ij}^2)$
0	3	0	0	3	0	0	$\frac{1}{48}(B_i^3(6C_{jj}D_j + D_j^3) + 9B_i^2(2C_{jj} + D_j^2)E_{ij} + 18B_iD_jE_{ij}^2 + 6E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(6C_{jj}D_j + D_j^3) + 3(2C_{jj} + D_j^2)E_{ij})))$
0	4	0	0	3	0	0	$\frac{1}{96\sqrt{2}}(B_i^3(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4) + 12B_i^2D_j(6C_{jj} + D_j^2)E_{ij} + 36B_i(2C_{jj} + D_j^2)E_{ij}^2 + 24D_jE_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4) + 4D_j(6C_{jj} + D_j^2)E_{ij})))$
0	5	0	0	3	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{5}}(B_i^3(60C_{jj}^2D_j + 20C_{jj}D_j^3 + D_j^5) + 15B_i^2(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij} + 60B_iD_j(6C_{jj} + D_j^2)E_{ij}^2 + 60(2C_{jj} + D_j^2)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(60C_{jj}^2D_j + 20C_{jj}D_j^3 + D_j^5) + 5(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij})))$
0	6	0	0	3	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{15}}(B_i^3(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6) + 18B_i^2D_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij} + 90B_i(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^2 + 120D_j(6C_{jj} + D_j^2)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6) + 6D_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij})))$
0	7	0	0	3	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{210}}(B_i^3(840C_{jj}^3D_j + 420C_{jj}^2D_j^3 + 42C_{jj}D_j^5 + D_j^7) + 21B_i^2(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij} + 126B_iD_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^2 + 210(12C_{jj}^2 + 12C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(840C_{jj}^3D_j + 420C_{jj}^2D_j^3 + 42C_{jj}D_j^5 + D_j^7) + 7(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^3 + D_j^6)E_{ij})))$
0	8	0	0	3	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{210}}(B_i^3(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8) + 24B_i^2D_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij} + 168B_i(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^2 + 336D_j(60C_{jj}^2 + 20C_{jj}D_j^2 + D_j^4)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8) + 8D_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij})))$
0	9	0	0	3	0	0	$\frac{1}{9216\sqrt{105}}(B_i^3(15120C_{jj}^4D_j + 10080C_{jj}^3D_j^3 + 1512C_{jj}^2D_j^5 + 72C_{jj}D_j^7 + D_j^9) + 27B_i^2(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij} + 216B_iD_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^2 + 504(120C_{jj}^3 + 180C_{jj}^2D_j^2 + 30C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(15120C_{jj}^4D_j + 10080C_{jj}^3D_j^3 + 1512C_{jj}^2D_j^5 + 72C_{jj}D_j^7 + D_j^9) + 9(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij})))$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden						$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	
0	10	0	0	3	0	0
						$\frac{1}{92160\sqrt{21}}$
						$(B_i^3(30240C_{jj}^5 + 75600C_{jj}^4D_j^2 + 25200C_{jj}^3D_j^4 + 2520C_{jj}^2D_j^6 + 90C_{jj}D_j^8 + D_j^{10}) + 30B_i^2D_j(15120C_{jj}^4 + 10080C_{jj}^3D_j^2 + 1512C_{jj}^2D_j^4 + 72C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij} + 270B_i(1680C_{jj}^4 + 3360C_{jj}^3D_j^2 + 840C_{jj}^2D_j^4 + 56C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij}^2 + 720D_j(840C_{jj}^3 + 420C_{jj}^2D_j^2 + 42C_{jj}D_j^4 + D_j^6)E_{ij}^3 + 6A_{ii}(B_i(30240C_{jj}^5 + 75600C_{jj}^4D_j^2 + 25200C_{jj}^3D_j^4 + 2520C_{jj}^2D_j^6 + 90C_{jj}D_j^8 + D_j^{10}) + 10D_j(15120C_{jj}^4 + 10080C_{jj}^3D_j^2 + 1512C_{jj}^2D_j^4 + 72C_{jj}D_j^6 + D_j^8)E_{ij}))$
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.						
Kombination einer Anfangszustandsmode und in das erste angeregte Niveau einer Endzustandsmode. Für alle Ausdrücke ist $j = i$ erlaubt.						
0	1	0	0	4	0	0
						$\frac{1}{16\sqrt{3}}$
						$(12A_{ii}^2D_j + 12A_{ii}B_i(B_iD_j + 2E_{ij}) + B_i^3(B_iD_j + 4E_{ij}))$
0	1	0	0	5	0	0
						$\frac{1}{16\sqrt{30}}$
						$(60A_{ii}^2(B_iD_j + E_{ij}) + 20A_{ii}B_i^2(B_iD_j + 3E_{ij}) + B_i^4(B_iD_j + 5E_{ij}))$
0	1	0	0	6	0	0
						$\frac{1}{96\sqrt{10}}$
						$(120A_{ii}^3D_j + 180A_{ii}^2B_i(B_iD_j + 2E_{ij}) + 30A_{ii}B_i^3(B_iD_j + 4E_{ij}) + B_i^5(B_iD_j + 6E_{ij}))$
0	1	0	0	7	0	0
						$\frac{1}{192\sqrt{35}}$
						$(840A_{ii}^3(B_iD_j + E_{ij}) + 420A_{ii}^2B_i^2(B_iD_j + 3E_{ij}) + 42A_{ii}B_i^4(B_iD_j + 5E_{ij}) + B_i^7(B_iD_j + 7E_{ij}))$
0	1	0	0	8	0	0
						$\frac{768\sqrt{35}}{2304\sqrt{70}}$
						$(1680A_{ii}^4D_j + 3360A_{ii}^3B_i(B_iD_j + 2E_{ij}) + 840A_{ii}^2B_i^3(B_iD_j + 4E_{ij}) + 56A_{ii}B_i^5(B_iD_j + 6E_{ij}) + B_i^7(B_iD_j + 8E_{ij}))$
0	1	0	0	9	0	0
						$\frac{1}{2304\sqrt{70}}$
						$(15120A_{ii}^4(B_iD_j + E_{ij}) + 10080A_{ii}^3B_i^2(B_iD_j + 3E_{ij}) + 1512A_{ii}^2B_i^4(B_iD_j + 5E_{ij}) + 72A_{ii}B_i^6(B_iD_j + 7E_{ij}) + B_i^8(B_iD_j + 9E_{ij}))$
0	1	0	0	10	0	0
						$\frac{1}{23040\sqrt{14}}$
						$(30240A_{ii}^5D_j + 75600A_{ii}^4B_i(B_iD_j + 2E_{ij}) + 25200A_{ii}^3B_i^3(B_iD_j + 4E_{ij}) + 2520A_{ii}^2B_i^5(B_iD_j + 6E_{ij}) + 90A_{ii}B_i^7(B_iD_j + 8E_{ij}) + B_i^9(B_iD_j + 10E_{ij}))$
0	1	0	0	11	0	0
						$\frac{1}{46080\sqrt{77}}$
						$(332640A_{ii}^5(B_iD_j + E_{ij}) + 277200A_{ii}^4B_i^2(B_iD_j + 3E_{ij}) + 55440A_{ii}^3B_i^4(B_iD_j + 5E_{ij}) + 3960A_{ii}^2B_i^6(B_iD_j + 7E_{ij}) + 110A_{ii}B_i^8(B_iD_j + 9E_{ij}) + B_i^{10}(B_iD_j + 11E_{ij}))$
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.						
Kombination einer Anfangszustandsmode mit einer Endzustandsmode (im zweiten angeregten Niveau).						
$i = j$ ist für alle Ausdrücke erlaubt.						
0	2	0	0	1	0	0
						$\frac{1}{4}$
						$(B_i(2C_{jj} + D_j^2) + 2D_jE_{ij})$
0	2	0	0	2	0	0
						$\frac{1}{8}$
						$(2A_{ii}(2C_{jj} + D_j^2) + B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 4B_iD_jE_{ij} + 2E_{ij}^2)$
0	2	0	0	3	0	0
						$\frac{1}{8\sqrt{6}}$
						$(6A_{ii}(B_i(2C_{jj} + D_j^2) + 2D_jE_{ij}) + B_i(B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 6B_iD_jE_{ij} + 6E_{ij}^2))$
0	2	0	0	4	0	0
						$\frac{1}{32\sqrt{3}}$
						$(12A_{ii}^2(2C_{jj} + D_j^2) + 12A_{ii}(B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 4B_iD_jE_{ij} + 2E_{ij}^2) + B_i^2(B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 8B_iD_jE_{ij} + 12E_{ij}^2))$

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden										$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$n_i$	$m_i$	$m_j$	$n_i$	$m_i$	$m_{other}$	
0	2	0	0	5	0	0	0	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{30}} (60A_{ii}^2(B_i(2C_{jj} + D_j^2) + 2D_jE_{ij}) + 20A_{ii}B_i(B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 6B_iD_jE_{ij} + 6E_{ij}^2) + B_i^3(B_i^2(2C_{jj} + D_j^2) + 10B_iD_jE_{ij} + 20E_{ij}^2))$
0	2	0	0	6	0	0	0	0	0	$\frac{1}{192\sqrt{10}} ((120A_{ii}^3 + 180A_{ii}^2B_i^2 + 30A_{ii}B_i^4 + B_i^6)(2C_{jj} + D_j^2) + 12B_i(60A_{ii}^2 + 20A_{ii}B_i^2 + B_i^4)D_jE_{ij} + 30(12A_{ii}^2 + 12A_{ii}B_i^2 + B_i^4)E_{ij}^2)$
0	2	0	0	7	0	0	0	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{35}} (B_i(840A_{ii}^3 + 420A_{ii}^2B_i^2 + 42A_{ii}B_i^4 + B_i^6)(2C_{jj} + D_j^2) + 14(120A_{ii}^3 + 180A_{ii}^2B_i^2 + 30A_{ii}B_i^4 + B_i^6)D_jE_{ij} + 42B_i(60A_{ii}^2 + 20A_{ii}B_i^2 + B_i^4)E_{ij}^2)$
0	2	0	0	8	0	0	0	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{35}} ((1680A_{ii}^4 + 3360A_{ii}^3B_i^2 + 840A_{ii}^2B_i^4 + 56A_{ii}B_i^6 + B_i^8)(2C_{jj} + D_j^2) + 16B_i(840A_{ii}^3 + 420A_{ii}^2B_i^2 + 42A_{ii}B_i^4 + B_i^6)D_jE_{ij} + 56(120A_{ii}^3 + 180A_{ii}^2B_i^2 + 30A_{ii}B_i^4 + B_i^6)E_{ij}^2)$
0	2	0	0	9	0	0	0	0	0	$\frac{1}{4608\sqrt{70}} (B_i(15120A_{ii}^4 + 10080A_{ii}^3B_i^2 + 1512A_{ii}^2B_i^4 + 72A_{ii}B_i^6 + B_i^8)(2C_{jj} + D_j^2) + 18(1680A_{ii}^4 + 3360A_{ii}^3B_i^2 + 840A_{ii}^2B_i^4 + 56A_{ii}B_i^6 + B_i^8)D_jE_{ij} + 72B_i(840A_{ii}^3 + 420A_{ii}^2B_i^2 + 42A_{ii}B_i^4 + B_i^6)E_{ij}^2)$
0	2	0	0	10	0	0	0	0	0	$\frac{1}{46080\sqrt{14}} ((30240A_{ii}^5 + 75600A_{ii}^4B_i^2 + 25200A_{ii}^3B_i^4 + 2520A_{ii}^2B_i^6 + 90A_{ii}B_i^8 + B_i^{10})(2C_{jj} + D_j^2) + 20B_i(15120A_{ii}^4 + 10080A_{ii}^3B_i^2 + 1512A_{ii}^2B_i^4 + 72A_{ii}B_i^6 + B_i^8)D_jE_{ij} + 90(1680A_{ii}^4 + 3360A_{ii}^3B_i^2 + 840A_{ii}^2B_i^4 + 56A_{ii}B_i^6 + B_i^8)E_{ij}^2)$
0	2	0	0	11	0	0	0	0	0	$\frac{1}{92160\sqrt{77}} (B_i(332640A_{ii}^5 + 277200A_{ii}^4B_i^2 + 277200A_{ii}^3B_i^4 + 55440A_{ii}^2B_i^6 + 110A_{ii}B_i^8 + B_i^{10})(2C_{jj} + D_j^2) + 22(30240A_{ii}^5 + 75600A_{ii}^4B_i^2 + 25200A_{ii}^3B_i^4 + 2520A_{ii}^2B_i^6 + 90A_{ii}B_i^8 + B_i^{10})D_jE_{ij} + 110B_i(15120A_{ii}^4 + 10080A_{ii}^3B_i^2 + 1512A_{ii}^2B_i^4 + 72A_{ii}B_i^6 + B_i^8)E_{ij}^2)$

Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.

Kombination einer Anfangszustandsmode (im ersten angeregten Niveau) mit zwei Endzustandsmoden (eine davon im ersten angeregten Niveau).

Indices müssen der Bedingung  $j \neq k$  genügen, aber  $i = j$  oder  $i = k$  ist für alle Ausdrücke erlaubt.

0	1	1	0	1	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} (2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + D_kE_{ij} + D_jE_{ik})$
0	1	2	0	1	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}} (B_i(2C_{kk}D_j + D_k(4C_{jk} + D_jD_k)) + 2C_{kk}E_{ij} + D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik})$
0	1	3	0	1	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{3}} (B_i(6C_{jk}(2C_{kk} + D_k^2) + D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2)) + 6C_{kk}(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}) + D_k(D_k^2E_{ij} + 12C_{jk}E_{ik} + 3D_jD_kE_{ik}))$
0	1	4	0	1	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{6}} (B_i(12C_{kk}^2D_j + 12C_{kk}D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k)) + 12C_{kk}^2E_{ij} + 12C_{kk}(D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik}) + D_k^2(D_k^2E_{ij} + 24C_{jk}E_{ik} + 4D_jD_kE_{ik}))$
0	1	5	0	1	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{15}} (B_i(10C_{jk}(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 60C_{kk}^2(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}) + 20C_{kk}D_k(D_k^2E_{ij} + 12C_{jk}E_{ik} + 3D_jD_kE_{ik}) + D_k^3(D_k^2E_{ij} + 40C_{jk}E_{ik} + 5D_jD_kE_{ik}))$

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)



Quantenzahlen in den Moden						$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	
0	1	6	0	1	0	$\frac{1}{192\sqrt{5}} (B_i(120C_{kk}^3D_j + 180C_{kk}^2D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 30C_{kk}D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k)) + 120C_{kk}^3E_{ij} + 180C_{kk}^2(D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik}) + 30C_{kk}D_k^2(D_k^2E_{ij} + 24C_{jk}E_{ik} + 4D_jD_kE_{ik}) + D_k^4(D_k^2E_{ij} + 60C_{jk}E_{ik} + 6D_jD_kE_{ik}))$
0	1	7	0	1	0	$\frac{1}{192\sqrt{70}} (B_i(14C_{jk}(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 840C_{kk}^3E_{ij} + 420C_{kk}^2D_k(D_k^2E_{ij} + 12C_{jk}E_{ik} + 3D_jD_kE_{ik}) + 42C_{kk}D_k^3(D_k^2E_{ij} + 40C_{jk}E_{ik} + 5D_jD_kE_{ik}) + D_k^5(D_k^2E_{ij} + 84C_{jk}E_{ik} + 7D_jD_kE_{ik}))$
0	1	8	0	1	0	$\frac{1}{768\sqrt{70}} (B_i(1680C_{kk}^4D_j + 3360C_{kk}^3D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 840C_{kk}^2D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 56C_{kk}D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k)) + 1680C_{kk}^4E_{ij} + 3360C_{kk}^3(D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik}) + 840C_{kk}^2D_k^2(D_k^2E_{ij} + 24C_{jk}E_{ik} + 4D_jD_kE_{ik}) + 56C_{kk}D_k^4(D_k^2E_{ij} + 60C_{jk}E_{ik} + 6D_jD_kE_{ik}) + D_k^6(D_k^2E_{ij} + 112C_{jk}E_{ik} + 8D_jD_kE_{ik}))$
0	1	9	0	1	0	$\frac{1}{4608\sqrt{35}} (B_i(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + 15120C_{kk}^4(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}) + 10080C_{kk}^3D_k(D_k^2E_{ij} + 3D_jD_kE_{ik}) + 1512C_{kk}^2D_k^3(D_k^2E_{ij} + 72C_{kk}D_k^6 + D_k^8)) + 15120C_{kk}^4(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}) + 10080C_{kk}^3D_k(D_k^2E_{ij} + 3D_jD_kE_{ik}) + 1512C_{kk}^2D_k^3(D_k^2E_{ij} + 40C_{jk}E_{ik} + 5D_jD_kE_{ik}) + 72C_{kk}D_k^5(D_k^2E_{ij} + 84C_{jk}E_{ik} + 7D_jD_kE_{ik}) + D_k^7(D_k^2E_{ij} + 144C_{jk}E_{ik} + 9D_jD_kE_{ik}))$
0	1	10	0	1	0	$\frac{1}{46080\sqrt{7}} (B_i(30240C_{kk}^5D_j + 75600C_{kk}^4D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 25200C_{kk}^3D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 2520C_{kk}^2D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + 90C_{kk}D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k) + D_k^9(20C_{jk} + D_jD_k)) + 30240C_{kk}^5E_{ij} + 75600C_{kk}^4(D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik}) + 25200C_{kk}^3D_k^2(D_k^2E_{ij} + 24C_{jk}E_{ik} + 4D_jD_kE_{ik}) + 2520C_{kk}^2D_k^4(D_k^2E_{ij} + 60C_{jk}E_{ik} + 6D_jD_kE_{ik}) + 90C_{kk}D_k^6(D_k^2E_{ij} + 112C_{jk}E_{ik} + 8D_jD_kE_{ik}) + D_k^8(D_k^2E_{ij} + 180C_{jk}E_{ik} + 10D_jD_kE_{ik}))$
Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.						
Kombination einer Anfangszustandsmode (im ersten angeregten Niveau) mit zwei Endzustandsmoden (eine davon im zweiten angeregten Niveau).						
Indices müssen der Bedingung $j \neq k$ genügen, aber $i = j$ oder $i = k$ ist für alle Ausdrücke erlaubt.						
0	2	1	0	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}} (B_i(4C_{jk}D_j + (2C_{jj} + D_j^2)D_k) + 4C_{jk}E_{ij} + 2D_jD_kE_{ij} + 2C_{jj}E_{ik} + D_j^2E_{ik})$
0	2	2	0	1	0	$\frac{1}{8\sqrt{2}} (B_i(8C_{jk}^2 + 8C_{jk}D_jD_k + (2C_{jj} + D_j^2)(2C_{kk} + D_k^2)) + 2(2C_{kk}D_jE_{ij} + 4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}))$
0	2	3	0	1	0	$\frac{1}{16\sqrt{3}} (B_i(24C_{jk}^2D_k + 12C_{jk}D_j(2C_{kk} + D_k^2) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(6C_{kk} + D_k^2)) + 12C_{kk}D_jD_kE_{ij} + 2D_jD_k^3E_{ij} + 24C_{jk}^2E_{ik} + 12C_{jj}C_{kk}E_{ik} + 6C_{kk}D_j^2E_{ik} + 6C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik} + 12C_{jk}(2C_{kk}E_{ij} + D_k^2E_{ij} + 2D_jD_kE_{ik}))$

Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.

Kombination einer Anfangszustandsmode (im ersten angeregten Niveau) mit zwei Endzustandsmoden (eine davon im zweiten angeregten Niveau).

Indices müssen der Bedingung  $j \neq k$  genügen, aber  $i = j$  oder  $i = k$  ist für alle Ausdrücke erlaubt.

0	2	1	0	1	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}} (B_i(4C_{jk}D_j + (2C_{jj} + D_j^2)D_k) + 4C_{jk}E_{ij} + 2D_jD_kE_{ij} + 2C_{jj}E_{ik} + D_j^2E_{ik}))$
0	2	2	0	1	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{2}} (B_i(8C_{jk}^2 + 8C_{jk}D_jD_k + (2C_{jj} + D_j^2)(2C_{kk} + D_k^2)) + 2(2C_{kk}D_jE_{ij} + 4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}))$
0	2	3	0	1	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{3}} (B_i(24C_{jk}^2D_k + 12C_{jk}D_j(2C_{kk} + D_k^2) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(6C_{kk} + D_k^2)) + 12C_{kk}D_jD_kE_{ij} + 2D_jD_k^3E_{ij} + 24C_{jk}^2E_{ik} + 12C_{jj}C_{kk}E_{ik} + 6C_{kk}D_j^2E_{ik} + 6C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik} + 12C_{jk}(2C_{kk}E_{ij} + D_k^2E_{ij} + 2D_jD_kE_{ik}))$

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$m_{other}$	
0	2	4	0	1	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{6}} (B_i(48C_{jk}^2(2C_{kk} + D_k^2) + 16C_{jk}D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2) + (2C_{jj} + D_j^2)(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 2(12C_{kk}^2D_jE_{ij} + 12C_{kk}(4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}) + D_k(8C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 48C_{jk}^2E_{ik} + 24C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 4C_{jj}D_k^2E_{ik} + 2D_j^2D_k^2E_{ik})))$
0	2	5	0	1	0	0	$\frac{1}{64\sqrt{15}} (B_i(80C_{jk}^2(6C_{kk}D_k + D_k^3) + 20C_{jk}D_j(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 120C_{kk}^2D_jD_kE_{ij} + 40C_{kk}D_jD_k^3E_{ij} + 2D_jD_k^5E_{ij} + 120C_{jj}C_{kk}^2E_{ik} + 60C_{kk}^2D_j^2E_{ik} + 60C_{kk}D_j^2D_k^2E_{ik} + 10C_{jj}D_k^4E_{ik} + 5D_j^2D_k^4E_{ik} + 240C_{jk}^2(2C_{kk} + D_k^2)E_{ik} + 20C_{jk}(12C_{kk}^2E_{ij} + 12C_{kk}D_k^2E_{ij} + D_k^4E_{ij} + 24C_{kk}D_jD_kE_{ik} + 4D_jD_k^3E_{ik})))$
0	2	6	0	1	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{5}} (B_i(120C_{jk}^2(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + 24C_{jk}D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 2(120C_{kk}^3D_jE_{ij} + 180C_{kk}^2(4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}) + 30C_{kk}D_k(8C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 48C_{jk}^2E_{ik} + 24C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 4C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik})))$
0	2	7	0	1	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{70}} (B_i(168C_{jk}^2(60C_{kk}^2D_k + 20C_{kk}D_k^3 + D_k^5) + 28C_{jk}D_j(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 1680C_{kk}^3D_jD_kE_{ij} + 840C_{kk}^2D_jD_k^3E_{ij} + 84C_{kk}D_jD_k^5E_{ij} + 2D_jD_k^7E_{ij} + 1680C_{jj}C_{kk}^3E_{ik} + 840C_{kk}^3D_j^2E_{ik} + 2520C_{jj}C_{kk}^2D_k^2E_{ik} + 1260C_{kk}^2D_j^2D_k^2E_{ik} + 420C_{jj}C_{kk}D_k^4E_{ik} + 210C_{kk}D_j^2D_k^4E_{ik} + 14C_{jj}D_k^6E_{ik} + 7D_j^2D_k^6E_{ik} + 840C_{jk}^2(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4)E_{ik} + 28C_{jk}(120C_{kk}^3E_{ij} + 180C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 30C_{kk}D_k^4E_{ij} + D_k^6E_{ij} + 360C_{kk}^2D_jD_kE_{ik} + 120C_{kk}D_jD_k^3E_{ik} + 6D_jD_k^5E_{ik})))$
0	2	8	0	1	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{70}} (B_i(224C_{jk}^2(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + 32C_{jk}D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8)) + 2(1680C_{kk}^4D_jE_{ij} + 3360C_{kk}^3(4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}) + 840C_{kk}^2D_k(8C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 48C_{jk}^2E_{ik} + 24C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 4C_{jj}D_k^2E_{ik} + 2D_j^2D_k^2E_{ik}) + 56C_{kk}D_k^3(12C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 240C_{jk}^2E_{ik} + 60C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 6C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik}) + D_k^5(16C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 672C_{jk}^2E_{ik} + 112C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 8C_{jj}D_k^2E_{ik} + 4D_j^2D_k^2E_{ik})))$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$m_{other}$	
0	2	9	0	1	0	0	$\frac{1}{9216\sqrt{35}} (B_i(288C_{jk}^2(840C_{kk}^3D_k + 420C_{kk}^2D_k^3 + 42C_{kk}D_k^5 + D_k^7) + 36C_{jk}D_j(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + 72C_{kk}D_k^6 + D_k^8)) + 30240C_{kk}^4D_jD_kE_{ij} + 20160C_{kk}^3D_jD_k^3E_{ij} + 3024C_{kk}^2D_jD_k^5E_{ij} + 144C_{kk}D_jD_k^7E_{ij} + 2D_jD_k^9E_{ij} + 30240C_{jj}C_{kk}^4E_{ik} + 15120C_{jj}C_{kk}^3D_k^2E_{ik} + 60480C_{jj}C_{kk}^2D_k^4E_{ik} + 30240C_{jj}C_{kk}D_k^6E_{ik} + 15120C_{jj}C_{kk}^2D_k^2E_{ik} + 7560C_{jj}C_{kk}D_k^4E_{ik} + 1008C_{jj}C_{kk}D_k^6E_{ik} + 504C_{kk}D_j^2D_k^6E_{ik} + 18C_{jj}D_k^8E_{ik} + 9D_j^2D_k^8E_{ik} + 2016C_{jj}^2(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6)E_{ik} + 36C_{jk}(1680C_{kk}^4E_{ij} + 3360C_{kk}^3D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 6720C_{kk}^3D_jD_kE_{ik} + 3360C_{kk}^2D_jD_k^3E_{ik} + 336C_{kk}D_jD_k^5E_{ik} + 8D_jD_k^7E_{ik}))$
0	2	10	0	1	0	0	$\frac{1}{92160\sqrt{7}} (B_i(360C_{jk}^2(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + 40C_{jk}D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 2520C_{kk}^2D_k^4 + 72C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + (2C_{jj} + D_j^2)(30240C_{kk}^5 + 75600C_{kk}^4D_k^2 + 25200C_{kk}^3D_k^4 + 2520C_{kk}^2D_k^6 + D_k^{10})) + 2(30240C_{kk}^5D_jE_{ij} + 75600C_{kk}^4(4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}) + 25200C_{kk}^3D_k(8C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 48C_{jk}^2E_{ik} + 24C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 4C_{jj}D_k^2E_{ik} + 2D_j^2D_k^2E_{ik}) + 2520C_{kk}^2D_k^3(12C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 240C_{jk}^2E_{ik} + 60C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 6C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik}) + 90C_{kk}D_k^5(16C_{jk}D_k^2E_{ij} + D_jD_k^3E_{ij} + 672C_{jk}^2E_{ik} + 112C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 8C_{jj}D_k^2E_{ik} + 4D_j^2D_k^2E_{ik}) + D_jD_k^3E_{ij} + 1440C_{jk}^2E_{ik} + 180C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 10C_{jj}D_k^2E_{ik} + 5D_j^2D_k^2E_{ik})))$

Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.  
 Kombination einer Anfangszustandsmode (im zweiten angeregten Niveau) mit zwei Endzustandsmoden (eine davon im ersten angeregten Niveau).  
 Indices müssen der Bedingung  $j \neq k$  genügen, aber  $i = j$  oder  $i = k$  ist für alle Ausdrücke erlaubt.

0	1	1	0	2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}} (2A_{ii}(2C_{jk} + D_jD_k) + B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 2B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))$
0	1	2	0	2	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{2}} (2A_{ii}(2C_{kk}D_j + D_k(4C_{jk} + D_jD_k)) + B_i^2(2C_{kk}D_j + D_k(4C_{jk} + D_jD_k)) + 2E_{ik}(2D_kE_{ij} + D_jE_{ik}) + 2B_i(2C_{kk}E_{ij} + D_k^2E_{ij} + 4C_{jk}E_{ik} + 2D_jD_kE_{ik}))$
0	1	3	0	2	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{3}} (2A_{ii}(6C_{jk}(2C_{kk} + D_k^2) + D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2)) + B_i^2(6C_{jk}(2C_{kk} + D_k^2) + D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2)) + 6E_{ik}(2C_{kk}E_{ij} + D_k^2E_{ij} + 2C_{jk}E_{ik} + D_jD_kE_{ik}) + 2B_i(6C_{kk}D_kE_{ij} + D_k^3E_{ij} + 6C_{kk}D_jE_{ik} + 12C_{ik}D_kE_{ik} + 3D_jD_k^2E_{ik}))$
0	1	4	0	2	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{6}} (2A_{ii}(12C_{kk}^2D_j + 12C_{kk}D_k(4C_{jk} + D_jD_k)) + D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + B_i^2(12C_{kk}^2D_j + 12C_{kk}D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 12C_{kk}D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k)) + 4E_{ik}(12C_{kk}D_kE_{ij} + 2D_k^3E_{ij} + 6C_{kk}D_jE_{ik} + 12C_{jk}D_kE_{ik} + 3D_jD_k^2E_{ik}) + 2B_i(12C_{kk}^2E_{ij} + 12C_{kk}D_k^2E_{ij} + D_k^4E_{ij} + 48C_{jk}C_{kk}E_{ik} + 24C_{kk}D_jD_kE_{ik} + 24C_{jk}D_k^2E_{ik} + 4D_jD_k^3E_{ik}))$

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)



Quantenzahlen in den Moden									
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$			
0	1	5	0	2	0	0	$\frac{1}{64\sqrt{15}}$	$I(m,n)I_0$	
									$(2A_{ii}(10C_{jk}(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + B_i^2(10C_{jk}(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 10E_{ik}(12C_{kk}^2E_{ij} + 12C_{kk}D_k^2E_{ij} + D_k^4E_{ij} + 24C_{jk}C_{kk}E_{ik} + 12C_{kk}D_jD_kE_{ik} + 12C_{jk}D_k^2E_{ik} + 2D_jD_k^3E_{ik}) + 2B_i(60C_{kk}^2D_kE_{ij} + 20C_{kk}D_k^3E_{ij} + D_k^5E_{ij} + 60C_{kk}^2D_jE_{ik} + 240C_{jk}C_{kk}D_k^3E_{ik} + 5D_jD_k^4E_{ik}))$
0	1	6	0	2	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{5}}$		$(2A_{ii}(120C_{kk}^3D_j + 180C_{kk}^2D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 30C_{kk}D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k)) + B_i^2(120C_{kk}^3D_j + 180C_{kk}^2D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 30C_{kk}D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k)) + 6E_{ik}(120C_{kk}^2D_kE_{ij} + 40C_{kk}D_k^3E_{ij} + 2D_k^5E_{ij} + 60C_{kk}^2D_jE_{ik} + 240C_{jk}C_{kk}D_kE_{ik} + 60C_{kk}D_jD_k^3E_{ik} + 40C_{jk}D_k^5E_{ik} + 5D_jD_k^4E_{ik}) + 2B_i(120C_{kk}^2E_{ij} + 180C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 30C_{kk}D_k^4E_{ij} + D_k^6E_{ij} + 720C_{jk}C_{kk}^2E_{ik} + 360C_{kk}^2D_jD_kE_{ik} + 720C_{jk}C_{kk}D_k^2E_{ik} + 120C_{kk}D_jD_k^3E_{ik} + 60C_{jk}D_k^4E_{ik} + 6D_jD_k^5E_{ik}))$
0	1	7	0	2	0	0	$\frac{1}{384\sqrt{70}}$		$(2A_{ii}(14C_{jk}(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + B_i^2(14C_{jk}(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 14E_{ik}(120C_{kk}^3E_{ij} + 180C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 30C_{kk}D_k^4E_{ij} + D_k^6E_{ij} + 360C_{jk}C_{kk}^2E_{ik} + 180C_{kk}^2D_jD_kE_{ik} + 360C_{jk}C_{kk}D_k^2E_{ik} + 60C_{kk}D_jD_k^3E_{ik} + 30C_{jk}D_k^4E_{ik} + 3D_jD_k^5E_{ik}) + 2B_i(840C_{kk}^3D_kE_{ij} + 420C_{kk}^2D_k^3E_{ij} + 42C_{kk}D_k^5E_{ij} + D_k^7E_{ij} + 840C_{kk}^3D_jE_{ik} + 5040C_{jk}C_{kk}^2D_kE_{ik} + 1260C_{kk}^2D_jD_k^2E_{ik} + 1680C_{jk}C_{kk}D_k^3E_{ik} + 210C_{kk}D_jD_k^4E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}))$
0	1	8	0	2	0	0	$\frac{1}{1536\sqrt{70}}$		$(2A_{ii}(1680C_{kk}^4D_j + 3360C_{kk}^3D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 840C_{kk}^2D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 56C_{kk}D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k)) + B_i^2(1680C_{kk}^4D_j + 3360C_{kk}^3D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 840C_{kk}^2D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 56C_{kk}D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k)) + 8E_{ik}(1680C_{kk}^3D_kE_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^3E_{ij} + 84C_{kk}D_k^5E_{ij} + 2D_k^7E_{ij} + 840C_{kk}^3D_jE_{ik} + 5040C_{jk}C_{kk}^2D_kE_{ik} + 1260C_{kk}^2D_jD_k^2E_{ik} + 1680C_{jk}C_{kk}D_k^3E_{ik} + 210C_{kk}D_jD_k^4E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}) + 2B_i(1680C_{kk}^4E_{ij} + 3360C_{kk}^3D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}))$
0	1	9	0	2	0	0	$\frac{1}{9216\sqrt{35}}$		$(2A_{ii}(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + B_i^2(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + 18E_{ik}(1680C_{kk}^3E_{ij} + 3360C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}) + 2B_i(1680C_{kk}^4E_{ij} + 3360C_{kk}^3D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}))$
0	1	9	0	2	0	0			$(2A_{ii}(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + B_i^2(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + 18E_{ik}(1680C_{kk}^3E_{ij} + 3360C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}) + 2B_i(1680C_{kk}^4E_{ij} + 3360C_{kk}^3D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D_k^8E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3E_{ik} + 84C_{jk}D_k^5E_{ik} + 7D_jD_k^6E_{ik}))$
0	1	9	0	2	0	0			$(2A_{ii}(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + B_i^2(18C_{jk}(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8) + D_jD_k(15120C_{kk}^4 + 10080C_{kk}^3D_k^2 + 1512C_{kk}^2D_k^4 + D_k^8)) + 18E_{ik}(1680C_{kk}^3E_{ij} + 3360C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij} + 56C_{kk}D_k^6E_{ij} + D$

**Tab.4.1:** Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$	
0	1	10	0	2	0	0	$\frac{1}{92160\sqrt{7}} (2A_{ii}(30240C_{kk}^5D_j + 75600C_{kk}^4D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 25200C_{kk}^3D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 2520C_{kk}^2D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + 90C_{kk}D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k) + D_k^9(20C_{jk} + D_jD_k)) + B_i^2(30240C_{kk}^5D_j + 75600C_{kk}^4D_k(4C_{jk} + D_jD_k) + 25200C_{kk}^3D_k^3(8C_{jk} + D_jD_k) + 2520C_{kk}^2D_k^5(12C_{jk} + D_jD_k) + 90C_{kk}D_k^7(16C_{jk} + D_jD_k) + D_k^9(20C_{jk} + D_jD_k)) + 10E_{ik}(30240C_{kk}^4D_kE_{ij} + 20160C_{kk}^3D_k^3E_{ij} + 3024C_{kk}^2D_k^5E_{ij} + 144C_{kk}D_k^7E_{ij} + 2D_k^9E_{ij} + 15120C_{kk}^4D_jE_{ik} + 120960C_{jk}C_{kk}^3D_kE_{ik} + 30240C_{kk}^3D_jD_k^2E_{ik} + 60480C_{jk}C_{kk}^2D_k^3E_{ik} + 7560C_{kk}^2D_jD_k^4E_{ik} + 6048C_{jk}C_{kk}D_k^5E_{ik} + 504C_{kk}D_jD_k^6E_{ik} + 144C_{jk}D_k^7E_{ik} + 9D_jD_k^8E_{ik}) + 2B_i(30240C_{kk}^5E_{ij} + 75600C_{kk}^4D_k^2E_{ij} + 25200C_{kk}^3D_k^6E_{ij} + 90C_{kk}D_k^8E_{ij} + D_k^{10}E_{ij} + 302400C_{jk}C_{kk}^4E_{ik} + 151200C_{kk}^4D_jD_kE_{ik} + 604800C_{jk}C_{kk}^3D_k^2E_{ik} + 100800C_{kk}^3D_jD_k^3E_{ik} + 151200C_{jk}C_{kk}^2D_k^4E_{ik} + 15120C_{kk}^2D_jD_k^5E_{ik} + 10080C_{jk}C_{kk}D_k^6E_{ik} + 720C_{kk}D_jD_k^7E_{ik} + 180C_{jk}D_k^8E_{ik} + 10D_jD_k^9E_{ik}))$

Übergang aus einem vibratorisch angeregten Anfangszustand in einen vibratorisch angeregten Endzustand.  
 Kombination einer Anfangszustandsmode (im zweiten angeregten Niveau) mit zwei Endzustandsmoden (eine davon im zweiten angeregten Niveau).  
 Indices müssen der Bedingung  $j \neq k$  genügen, aber  $i = j$  oder  $i = k$  ist für alle Ausdrücke erlaubt.

0	2	1	0	2	0	0	$\frac{1}{8\sqrt{2}} (2A_{ii}(4C_{jk}D_j + (2C_{jj} + D_j^2)D_k) + B_i^2(4C_{jk}D_j + (2C_{jj} + D_j^2)D_k) + 2E_{ij}(D_kE_{ij} + 2D_jE_{ik}) + 2B_i(4C_{jk}E_{ij} + 2D_jD_kE_{ij} + 2C_{jj}E_{ik} + D_j^2E_{ik}))$
0	2	2	0	2	0	0	$\frac{1}{16\sqrt{2}} (2A_{ii}(8C_{jk}^2 + 8C_{jk}D_jD_k + (2C_{jj} + D_j^2)(2C_{kk} + D_k^2)) + B_i^2(8C_{jk}^2 + 8C_{jk}D_jD_k + (2C_{jj} + D_j^2)(2C_{kk} + D_k^2)) + 4B_i(2C_{kk}D_jE_{ij} + 4C_{jk}D_kE_{ij} + D_jD_k^2E_{ij} + 4C_{jk}D_jE_{ik} + 2C_{jj}D_kE_{ik} + D_j^2D_kE_{ik}) + 2(2C_{kk}E_{ij}^2 + D_k^2E_{ij}^2 + 8C_{jk}E_{ij}E_{ik} + 4D_jD_kE_{ij}E_{ik} + 2C_{jj}E_{ik}^2 + D_j^2E_{ik}^2))$
0	2	3	0	2	0	0	$\frac{1}{32\sqrt{3}} (2A_{ii}(24C_{jk}^2D_k + 12C_{jk}D_j(2C_{kk} + D_k^2)) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(6C_{kk} + D_k^2)) + B_i^2(24C_{jk}^2D_k + 12C_{jk}D_j(2C_{kk} + D_k^2)) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(6C_{kk} + D_k^2)) + 2B_i(24C_{jk}C_{kk}E_{ij} + 12C_{kk}D_jD_kE_{ij} + 12C_{jk}D_k^2E_{ij} + 2D_jD_k^3E_{ij} + 24C_{jk}^2E_{ik} + 12C_{jj}C_{kk}E_{ik} + 6C_{kk}D_j^2E_{ik} + 24C_{jk}D_jD_kE_{ik} + 6C_{jj}D_k^2E_{ik} + 3D_j^2D_k^2E_{ik}) + 2(6C_{kk}D_kE_{ij}^2 + D_k^3E_{ij}^2 + 12C_{kk}D_jE_{ij}E_{ik} + 24C_{jk}D_kE_{ij}E_{ik} + 6D_jD_k^2E_{ij}E_{ik} + 12C_{jk}D_jE_{ik}^2 + 6C_{jj}D_kE_{ik}^2 + 3D_j^2D_kE_{ik}^2))$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden										$I(\mathbf{m},\mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$m_k$	$n, m_{other}$			
0	2	4	0	2	0	0	0	$\frac{1}{64\sqrt{6}}$		
									$(2A_{ii}(48C_{jk}^2(2C_{kk} + D_k^2) + 16C_{jk}D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2) + (2C_{jj} + D_j^2)(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + B_i^2(48C_{jk}^2(2C_{kk} + D_k^2) + 16C_{jk}D_jD_k(6C_{kk} + D_k^2) + (2C_{jj} + D_j^2)(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 4B_i(12C_{kk}^2D_jE_{ij} + 48C_{jk}C_{kk}D_kE_{ij} + 12C_{kk}D_jD_k^2E_{ij} + 12C_{kk}D_jD_k^2E_{ij} + 8C_{jk}D_k^3E_{ij} + D_jD_k^4E_{ij} + 48C_{jk}C_{kk}D_jE_{ik} + 48C_{jk}^2D_kE_{ik} + 24C_{jj}C_{kk}D_kE_{ik} + 12C_{kk}D_j^2D_kE_{ik} + 24C_{jk}D_jD_k^2E_{ik} + 4C_{jj}D_k^3E_{ik} + 2D_j^2D_k^3E_{ik}) + 2(12C_{kk}^2E_{ij}^2 + 12C_{kk}D_k^2E_{ij}^2 + D_k^4E_{ij}^2 + 96C_{jk}C_{kk}E_{ij}E_{ik} + 48C_{kk}D_jD_kE_{ij}E_{ik} + 48C_{jk}D_k^2E_{ij}E_{ik} + 8D_jD_k^3E_{ij}E_{ik} + 48C_{jj}C_{kk}E_{ik}^2 + 24C_{jj}C_{kk}E_{ik}^2 + 12C_{kk}D_j^2E_{ik}^2 + 48C_{jk}D_jD_kE_{ik}^2 + 12C_{jk}D_k^2E_{ik}^2 + 6D_j^2D_k^2E_{ik}^2))$	
									$\frac{1}{128\sqrt{15}}$	
0	2	5	0	2	0	0	0	$(2A_{ii}(80C_{jk}^2(6C_{kk}D_k + D_k^3) + 20C_{jk}D_j(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + B_i^2(80C_{jk}^2(6C_{kk}D_k + D_k^3) + 20C_{jk}D_j(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4)) + 2B_i(240C_{jk}C_{kk}^2E_{ij} + 120C_{kk}^2D_jD_kE_{ij} + 240C_{jk}C_{kk}D_k^2E_{ij} + 40C_{kk}D_jD_k^3E_{ij} + 20C_{jk}D_k^4E_{ij} + 2D_jD_k^5E_{ij} + 480C_{jk}^2C_{kk}E_{ik} + 60C_{kk}^2D_j^2E_{ik} + 480C_{jk}C_{kk}D_jD_kE_{ik} + 120C_{jj}C_{kk}D_k^2E_{ik} + 240C_{jk}^2D_k^2E_{ik} + 60C_{kk}D_j^2D_k^2E_{ik} + 80C_{jk}D_jD_k^3E_{ik} + 10C_{jj}D_k^4E_{ik} + 5D_j^2D_k^4E_{ik}) + 2(60C_{kk}^2D_kE_{ij}^2 + 20C_{kk}D_k^3E_{ij}^2 + D_k^5E_{ij}^2 + 120C_{kk}^2D_jE_{ij}E_{ik} + 480C_{jk}C_{kk}D_jD_kE_{ij}E_{ik} + 80C_{jk}D_k^3E_{ij}E_{ik} + 10D_jD_k^4E_{ij}E_{ik} + 240C_{jk}C_{kk}D_jE_{ik}^2 + 240C_{jj}C_{kk}D_kE_{ik}^2 + 120C_{jk}D_jD_k^2E_{ik}^2 + 20C_{jj}D_k^3E_{ik}^2 + 10D_j^2D_k^3E_{ik}^2))$		
0	2	6	0	2	0	0	0	$\frac{1}{768.0\sqrt{5}}$		
									$(2A_{ii}(120C_{jk}^2(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + 24C_{jk}D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)(120C_{kk}^3 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + B_i^2(120C_{jk}^2(12C_{kk}^2 + 12C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + 24C_{jk}D_jD_k(60C_{kk}^2 + 20C_{kk}D_k^2 + D_k^4) + (2C_{jj} + D_j^2)(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 4B_i(120C_{kk}^3D_jE_{ij} + 720C_{jk}C_{kk}^2D_kE_{ij} + 180C_{kk}^2D_jD_k^2E_{ij} + 30C_{kk}D_j^2D_k^2E_{ij} + 240C_{jk}C_{kk}D_k^3E_{ij} + 30C_{kk}D_jD_k^4E_{ij} + 12C_{jk}D_k^5E_{ij} + D_jD_k^6E_{ij} + 720C_{jk}C_{kk}D_jD_k^2E_{ik} + 720C_{jj}C_{kk}D_jD_k^2E_{ik} + 240C_{jj}^2D_k^3E_{ik} + 60C_{jk}D_jD_k^4E_{ik} + 6C_{jj}D_k^5E_{ik} + 3D_j^2D_k^5E_{ik}) + 2(120C_{kk}^3E_{ij}^2 + 180C_{kk}^2D_k^2E_{ij}^2 + 30C_{kk}D_k^4E_{ij}^2 + D_k^6E_{ij}^2 + 1440C_{jk}C_{kk}D_jD_k^2E_{ij}E_{ik} + 1440C_{jj}C_{kk}^2E_{ik}^2 + 360C_{jj}C_{kk}^2E_{ik}^2 + 180C_{jj}^2D_k^3E_{ik}^2 + 1440C_{jk}C_{kk}D_jD_kE_{ik}^2 + 720C_{jj}^2D_k^4E_{ik}^2 + 15D_j^2D_k^4E_{ik}^2))$	

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)

Quantenzahlen in den Moden							
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$n, m_{other}$	
0	2	7	0	2	0	0	$\frac{1}{768\sqrt{70}}$
							$\begin{aligned} & (2A_{ii}(168C_{jk}^2(60C_{kk}^2D_k + 20C_{kk}D_k^3 + D_k^5) + 28C_{jk}D_j(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + B_i^2(168C_{jk}^2(60C_{kk}^2D_k + 20C_{kk}D_k^3 + D_k^5) + 28C_{jk}D_j(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)D_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6)) + 2B_i(3360C_{jk}C_{kk}^3E_{ij} + 1680C_{kk}^3D_jD_kE_{ij} + 5040C_{jk}C_{kk}^2D_k^2E_{ij} + 840C_{kk}^2D_jD_k^3E_{ij} + 84C_{kk}D_jD_k^4E_{ij} + 28C_{jk}D_k^5E_{ij} + 2D_jD_k^7E_{ij} + 10080C_{jk}^2C_{kk}^2E_{ik} + 1680C_{ij}C_{kk}^3E_{ik} + 840C_{kk}^3D_j^2E_{ik} + 10080C_{jk}C_{kk}^2D_jD_kE_{ik} + 10080C_{jk}^2C_{kk}^2D_k^2E_{ik} + 2520C_{jj}C_{kk}^2D_k^4E_{ik} + 210C_{kk}D_j^2D_k^4E_{ik} + 168C_{jk}D_jD_k^5E_{ik} + 14C_{ij}D_k^6E_{ik} + 7D_j^2D_k^6E_{ik}) + 2(840C_{kk}^3D_kE_{ij}^2 + 420C_{kk}^2D_k^3E_{ij}^2 + 42C_{kk}D_k^5E_{ij}^2 + D_k^7E_{ij}^2 + 1680C_{kk}^3D_jE_{ij}E_{ik} + 10080C_{jk}C_{kk}^2D_kE_{ij}E_{ik} + 2520C_{kk}^2D_jD_k^2E_{ij}E_{ik} + 3360C_{jk}C_{kk}^2D_k^3E_{ij}E_{ik} + 420C_{kk}D_jD_k^4E_{ij}E_{ik} + 168C_{jk}D_k^5E_{ij}E_{ik} + 14D_jD_k^6E_{ij}E_{ik} + 5040C_{jk}C_{kk}^2D_jE_{ik}^2 + 10080C_{jk}^2C_{kk}^2D_kE_{ik}^2 + 1260C_{kk}^2D_j^2D_kE_{ik}^2 + 5040C_{jk}C_{kk}D_jD_k^2E_{ik}^2 + 1680C_{jk}^2D_k^3E_{ik}^2 + 420C_{kk}D_j^2D_k^3E_{ik}^2 + 420C_{jk}D_jD_k^4E_{ik}^2 + 42C_{jj}D_j^5E_{ik}^2 + 21D_j^2D_k^5E_{ik}^2)) \\ & (2A_{ii}(224C_{jk}^2(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + 32C_{jk}D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8)) + B_i^2(224C_{jk}^2(120C_{kk}^3 + 180C_{kk}^2D_k^2 + 30C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + 32C_{jk}D_jD_k(840C_{kk}^3 + 420C_{kk}^2D_k^2 + 42C_{kk}D_k^4 + D_k^6) + (2C_{jj} + D_j^2)(1680C_{kk}^4 + 3360C_{kk}^3D_k^2 + 840C_{kk}^2D_k^4 + 56C_{kk}D_k^6 + D_k^8)) + 4B_i(1680C_{kk}^4D_jE_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3D_kE_{ij} + 3360C_{kk}^3D_jD_k^2E_{ij} + 6720C_{jk}C_{kk}^2D_k^3E_{ij} + 840C_{kk}^2D_jD_k^4E_{ij} + 672C_{jk}C_{kk}D_k^5E_{ij} + 56C_{kk}D_jD_k^6E_{ij} + 16C_{jk}D_k^7E_{ij} + 13440C_{jk}C_{kk}^3D_jE_{ik} + 40320C_{jk}^2C_{kk}^2D_kE_{ik} + 6720C_{jj}C_{kk}^3D_kE_{ik} + 20160C_{jk}C_{kk}^2D_jD_k^2E_{ik} + 13440C_{jk}^2C_{kk}^2D_k^3E_{ik} + 3360C_{ij}C_{kk}^2D_j^2D_k^3E_{ik} + 3360C_{jk}C_{kk}D_jD_k^4E_{ik} + 672C_{jk}^2D_k^5E_{ik} + 336C_{ij}C_{kk}D_k^5E_{ik} + 168C_{kk}D_j^2D_k^5E_{ik} + 112C_{jk}D_jD_k^6E_{ik} + 8C_{jj}D_k^7E_{ik} + 4D_j^2D_k^7E_{ik}) + 2(1680C_{kk}^4E_{ij}^2 + 3360C_{kk}^3D_k^2E_{ij}^2 + 840C_{kk}^2D_k^4E_{ij}^2 + 56C_{kk}D_k^6E_{ij}^2 + D_k^8E_{ij}^2 + 26880C_{jk}C_{kk}^3E_{ij}E_{ik} + 13440C_{kk}^3D_jD_kE_{ij}E_{ik} + 40320C_{jk}C_{kk}^2D_k^2E_{ij}E_{ik} + 6720C_{kk}^2D_jD_k^3E_{ij}E_{ik} + 6720C_{jk}C_{kk}D_k^4E_{ij}E_{ik} + 672C_{kk}D_jD_k^5E_{ij}E_{ik} + 224C_{jk}D_k^6E_{ij}E_{ik} + 16D_jD_k^7E_{ij}E_{ik} + 40320C_{jk}^2C_{kk}^2E_{ik}^2 + 6720C_{jj}C_{kk}^3E_{ik}^2 + 3360C_{kk}^2D_j^2D_kE_{ik}^2 + 40320C_{jk}C_{kk}D_k^2E_{ik}^2 + 10080C_{ij}C_{kk}^2D_k^2E_{ik}^2 + 5040C_{kk}^2D_j^2D_k^2E_{ik}^2 + 13440C_{jk}C_{kk}D_jD_k^3E_{ik}^2 + 3360C_{jk}^2D_k^4E_{ik}^2 + 1680C_{jj}C_{kk}D_k^4E_{ik}^2 + 840C_{kk}D_j^2D_k^4E_{ik}^2 + 56C_{jj}D_k^5E_{ik}^2 + 28D_j^2D_k^5E_{ik}^2)) \end{aligned}$
0	2	8	0	2	0	0	$\frac{1}{3072\sqrt{70}}$

Tab.4.1: Relative Überlappungsintegrale (Fortsetzung auf nächster Seite)





Quantenzahlen in den Moden										$I(\mathbf{m}, \mathbf{n})/I_0$
$n_i$	$n_j$	$n_k$	$n_l$	$m_i$	$m_j$	$m_k$	$m_l$	$n_{other}$		
0	1	1	0	6	0	0	0		$\frac{1}{192\sqrt{5}}$	$(120A_{ii}^3(2C_{jk} + D_jD_k) + 180A_{ii}^2(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 2D_kE_{ij}) + 2(B_iD_j + E_{ij})E_{ik}) + 30A_{ii}B_i^2(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 4D_kE_{ij}) + 4(B_iD_j + 3E_{ij})E_{ik}) + B_i^4(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 6D_kE_{ij}) + 6(B_iD_j + 5E_{ij})E_{ik})))$
0	1	1	0	7	0	0	0		$\frac{1}{192\sqrt{70}}$	$(840A_{ii}^3(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + D_kE_{ij}) + D_kE_{ik}) + 42A_{ii}B_i^3(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 5D_kE_{ij}) + 5(B_iD_j + 4E_{ij})E_{ik}) + B_i^5(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 7D_kE_{ij}) + 7(B_iD_j + 6E_{ij})E_{ik}) + 420A_{ii}^2B_i(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 6E_{ij}E_{ik} + 3B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik})))$
0	1	1	0	8	0	0	0		$\frac{1}{768\sqrt{70}}$	$(1680A_{ii}^4(2C_{jk} + D_jD_k) + 3360A_{ii}^3(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 2D_kE_{ij}) + 2(B_iD_j + E_{ij})E_{ik}) + 840A_{ii}^2B_i^2(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 4D_kE_{ij}) + 4(B_iD_j + 3E_{ij})E_{ik}) + 56A_{ii}B_i^4(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 6D_kE_{ij}) + 6(B_iD_j + 5E_{ij})E_{ik}) + B_i^6(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 56E_{ij}E_{ik} + 8B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik})))$
0	1	1	0	9	0	0	0		$\frac{1}{4608\sqrt{35}}$	$(15120A_{ii}^4(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + D_kE_{ij}) + D_jE_{ik}) + 1512A_{ii}^2B_i^3(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 5D_kE_{ij}) + 5(B_iD_j + 4E_{ij})E_{ik}) + 72A_{ii}B_i^5(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 7D_kE_{ij}) + 7(B_iD_j + 6E_{ij})E_{ik}) + 10080A_{ii}^3B_i(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 6E_{ij}E_{ik} + 6E_{ij}E_{ik} + 3B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + B_i^7(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 72E_{ij}E_{ik} + 9B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik})))$
0	1	1	0	10	0	0	0		$\frac{1}{46080\sqrt{7}}$	$(30240A_{ii}^5(2C_{jk} + D_jD_k) + 75600A_{ii}^4(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 2D_kE_{ij}) + 2(B_iD_j + E_{ij})E_{ik}) + 25200A_{ii}^3B_i^2(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 4D_kE_{ij}) + 4(B_iD_j + 3E_{ij})E_{ik}) + 2520A_{ii}^2B_i^4(B_i(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + 6D_kE_{ij}) + 6(B_iD_j + 5E_{ij})E_{ik}) + 90A_{ii}B_i^6(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 56E_{ij}E_{ik} + 8B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + B_i^8(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 90E_{ij}E_{ik} + 10B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik})))$
0	1	1	0	11	0	0	0		$\frac{1}{46080\sqrt{154}}$	$(332640A_{ii}^5(2B_iC_{jk} + B_iD_jD_k + D_kE_{ij}) + D_jE_{ik}) + 277200A_{ii}^4B_i(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 6E_{ij}E_{ik} + 3B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + 55440A_{ii}^3B_i^3(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 20E_{ij}E_{ik} + 5B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + 3960A_{ii}^2B_i^5(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 42E_{ij}E_{ik} + 7B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + 110A_{ii}B_i^7(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 72E_{ij}E_{ik} + 9B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik}))) + B_i^9(B_i^2(2C_{jk} + D_jD_k) + 110E_{ij}E_{ik} + 11B_i(D_kE_{ij} + D_jE_{ik})))$

## 4.2 Das LU-Verfahren

Ein neueres Verfahren zur Berechnung von multidimensionalen FC-Faktoren ist das LU-Verfahren von Malqmvist und Forsberg [153]. Wie bei der Methode nach Sharp und Rosenstock werden auch hier die WFn  $\chi_{a,m}$  und  $\chi_{e,n}$ , die in verschiedenen (dimensionslosen) Normalkoordinatensätzen  $\{Q_{a,i}\}$  und  $\{Q_{e,i}\}$  formuliert sind, über eine Duschinski-Transformation in WFn mit einem gemeinsamen Koordinatensatz überführt. Im Gegensatz zum SR-Verfahren ist der gemeinsame Satz nun allerdings nicht mehr identisch mit einem der Normalkoordinatensätze des Anfangs- oder Endzustands, sondern stellt einen zusätzlichen dimensionslosen Koordinatensatz  $\{Q_{s,i}\}$  ( $s$  für “*supplementary*”) dar, der als eine Mittelung zwischen Anfangs- und Endzustandskoordinaten aufgefasst werden kann. Im eindimensionalen Fall gilt für die WFn:

$$\chi_{a,0} = \left( \frac{C_a}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{1}{2} C_a^2 (x - x_{a,0})^2 \right) \quad (4.59)$$

$$\chi_{e,0} = \left( \frac{C_e}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{1}{2} C_e^2 (x - x_{e,0})^2 \right) \quad (4.60)$$

$$\chi_{s,0} = \left( \frac{C_s}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{1}{2} C_s^2 (x - x_{s,0})^2 \right) \quad (4.61)$$

$$\text{mit } C_s^2 = \frac{1}{2} (C_a^2 + C_e^2) \quad (4.62)$$

$$x_{s,0} = (x_{a,0} C_a^2 + x_{e,0} C_e^2) / 2 C_s^2 \quad (4.63)$$

Dabei bezeichnet  $x_{\{a,e,s\},0}$  die Ruhelage des jeweiligen 1D-Oszillators in kartesischen Koordinaten und  $C_{\{a,e,s\}}$  den Umrechnungsfaktor von kartesischen in dimensionslose Koordinaten. Mit dieser Definition für  $\chi_{s,0}$  können die WFn des Anfangs- und Endzustands in der Basis des Zwischenzustands formuliert werden:

$$\chi_{a,0} = K e^{\theta} \chi_{s,0} \quad (4.64)$$

$$\chi_{e,0} = K e^{-\theta} \chi_{s,0} \quad (4.65)$$

$$\text{mit } K^2 = \langle \chi_{a,0} | \chi_{e,0} \rangle = \left( \frac{C_a C_e}{C_s^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\left( \frac{C_a C_e}{C_s} \right)^2 (x_{e,0} - x_{a,0})^2 \right) \quad (4.66)$$

$$e^{2\theta} = \left( \frac{C_a}{C_e} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{1}{2} C_a^2 (x - x_{a,0})^2 + \frac{1}{2} C_e^2 (x - x_{e,0})^2 \right) \quad (4.67)$$

Beliebige Überlappintegrale lassen sich damit schreiben als

$$\langle \chi_{a,m} | \chi_{e,n} \rangle = \langle \chi_{a,0} | \chi_{e,0} \rangle \frac{1}{\sqrt{m!n!}} \langle \chi_{s,0} | (\hat{X})^m (\hat{Y}^\dagger)^n | \chi_{s,0} \rangle \quad (4.68)$$

$$= \langle \chi_{a,0} | \chi_{e,0} \rangle \sum_{t=0}^{\infty} \underbrace{\langle \chi_{s,0} | \frac{1}{\sqrt{m!}} (\hat{X})^m | \chi_{s,t} \rangle}_{=L_{mt}} \underbrace{\langle \chi_{s,t} | \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{Y}^\dagger)^n | \chi_{s,0} \rangle}_{=U_{tn}} \quad (4.69)$$

$$= \langle \chi_{a,0} | \chi_{e,0} \rangle \sum_{t=0}^{\min(m,n)} L_{mt} U_{tn}, \quad (4.70)$$

wobei  $\hat{X}$  bzw.  $\hat{Y}$  die in die Basis von  $\chi_s$  transformierten Leiteroperatoren sind. Die in der finalen Gleichung (4.70) gegebenen unteren bzw. oberen Dreiecksmatrizen  $\underline{\underline{L}}$  und  $\underline{\underline{U}}$  begründen den Namen des Verfahrens ("LU-Zerlegung" [32]). Die einzelnen Elemente von  $\underline{\underline{L}}$  und  $\underline{\underline{U}}$  werden über eine Rekursionsformel erhalten:

$$L_{m+1,t} = \frac{1}{\sqrt{m+1}} \left( \frac{C_a}{C_s} \sqrt{t} L_{m,t-1} - \frac{C_a C_e^2}{\sqrt{2} C_s^2} (x_{a,0} - x_{e,0}) L_{mt} + \frac{C_a^2 - C_e^2}{2 C_a C_s} \sqrt{t+1} L_{m,t+1} \right), \quad (4.71)$$

$$U_{t,n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \left( \frac{C_e}{C_s} \sqrt{t} U_{t-1,n} - \frac{C_e C_a^2}{\sqrt{2} C_s^2} (x_{e,0} - x_{a,0}) U_{tn} + \frac{C_a^2 - C_e^2}{2 C_e C_s} \sqrt{t+1} U_{t+1,n} \right). \quad (4.72)$$

Für die ersten Glieder gilt  $L_{00} = U_{00} = 1$ .

Im  $N$ -dimensionalen Fall werden analoge Gleichungen in Matrixform erhalten, wobei die Transformationsmatrizen  $\underline{\underline{C}}_{\{e,a\}}$  von kartesischen Verschiebungen in dimensionslose Normalkoordinaten gegeben sind durch

$$\underline{\underline{C}}_{\{a,e\}} = \underline{\underline{W}}_{\{a,e\}}^{-1} = \underline{\underline{\omega}}_{\{a,e\}} \underline{\underline{W}}_{\{a,e\}}^T \underline{\underline{M}}_{\{a,e\}} \quad (4.73)$$

$$= \underline{\underline{\omega}}_{\{a,e\}} \underline{\underline{\omega}}_{\{a,e\}}^{-\frac{1}{2}} \underline{\underline{V}}_{\{a,e\}}^T \underline{\underline{M}}_{\{a,e\}} \quad (4.74)$$

$$= \underline{\underline{\omega}}_{\{a,e\}}^{\frac{1}{2}} \underline{\underline{V}}_{\{a,e\}}^{-1} \quad (4.75)$$

Hierin ist  $\underline{\underline{\omega}}_{\{a,e\}}$  die Matrix der Kreisfrequenzen der Normalmoden des jeweiligen Zustands (analog Gl.(2.84), doch wegen der Notation in atomaren Einheiten ist hier  $\hbar = 1$ ).  $\underline{\underline{V}}_{\{a,e\}}$  wurde in (2.56) definiert. (Die Definitionen von  $\underline{\underline{W}}$  und  $\underline{\underline{M}}$  sind für die vorliegende Darstellung sekundär. Sie finden sich in [153]).  $\underline{\underline{C}}_s$  wird als Dreiecksmatrix aus einer Choleski-Zerlegung<sup>6</sup> erhalten

$$\underline{\underline{C}}_s^T \underline{\underline{C}}_s = \left( \frac{1}{2} \underline{\underline{C}}_a^T \underline{\underline{C}}_a + \frac{1}{2} \underline{\underline{C}}_e^T \underline{\underline{C}}_e \right) \quad (4.76)$$

<sup>6</sup>Die Choleski-Zerlegung stellt eine spezielle Form der LU-Zerlegung dar. Dabei wird eine symmetrische, positiv definite Matrix  $\underline{\underline{A}}$  gemäß  $\underline{\underline{L}} \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{A}}$  in eine untere und eine obere Dreiecksmatrix  $\underline{\underline{L}}$  ( $L$  für lower) bzw.  $\underline{\underline{U}}$  ( $U$  für upper) zerlegt, wobei gilt  $\underline{\underline{U}} = \underline{\underline{L}}^T$ .



Aufgrund der Verwendung eines Zwischenzustands sowie der rekursiven Formulierung ist das LU-Verfahren aufwändiger, als die Methode von Sharp und Rosenstock. Es bietet gegenüber dem SR-Verfahren den Vorteil, dass die erwähnte Willkür in der Wahl der Koordinaten (Anfangs- oder Endzustand) bei Berechnungen von Matrixelementen eines beliebigen Operators  $\hat{F}$  der Art

$$\langle \chi_{a,\underline{m}} | \hat{F} | \chi_{e,\underline{n}} \rangle \quad (4.77)$$

entfällt. Durch die rekursive Formulierung ist – wie im Ruhoff'schen Ansatz [157] – eine kompakte programmtechnische Implementierung möglich, mit der im Prinzip beliebige Überlappintegrale berechnet werden können.

Als Nachteil gegenüber der konventionellen SR-Methode muss erwähnt werden, dass der Rechenaufwand der rekursiven Verfahren sehr rasch mit der Anzahl der aktiven Normalmoden zunimmt. Die Berechnung des Überlapps zwischen WFn mit Moden in höheren Obertönen erfordert stets die Berechnung sämtlicher Überlappintegrale zwischen WFn mit niedrigeren Obertönen (vgl. Summe über  $t$  in (4.70)). Zudem können bei der Berechnung von höheren Obertönen mit den rekursiven Verfahren in stärkerem Maße numerische Ungenauigkeiten auftreten. Die Ungenauigkeiten können durch die Akkumulation kleiner Fehler bei der großen Anzahl von Rechenoperationen signifikant werden. Gegenüber dem konventionellen Ansatz, der stets die größtmögliche Vereinfachung der einzelnen Ausdrücke erlaubt, muss in den rekursiven Verfahren i.A. eine höhere Anzahl an Rechenoperationen durchgeführt werden. Eine eingehende Untersuchung der generellen Genauigkeit des LU- und des SR-Verfahrens im Vergleich zu *exakten* Referenzrechnungen wäre wünschenswert, steht aber bisher noch aus. In den meisten Fällen sind die Ergebnisse im Rahmen der HT-Entwicklung des ÜM (in niedriger Ordnung abgebrochen) mit experimentellen Daten (Intensitäten) verglichen worden [13, 157, 153]. Untersuchungen der numerischen Stabilität beschränkten sich auf Modellsysteme mit wenigen Schwingungsfreiheitsgraden, in denen Duschinski-Effekte vergleichsweise gering sind [157, 153]. Aus diesen Vergleichen wird nicht ersichtlich, welche der zahlreichen Näherungen i.A. den größten Fehler verursacht. Insbesondere ist bisher der Einfluss der Duschinski-Transformation (lineare Transformation an einer festen Gleichgewichtsgeometrie) nicht systematisch untersucht worden.

### 4.3 Berechnung der Q-Integrale

Für die Berechnung vibronischer Intensitäten in (2.266) werden neben den FC-Überlappintegralen  $\langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle$  auch die von den Normalkoordinaten abhängigen  $q^{(n)}$ -Integrale  $\langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle$  und  $\langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} q_L^{(n)} | \chi_{ev}(\underline{q}^{(n)}) \rangle$  benötigt. In harmonischer Näherung gehen die Schwingungs-WFn  $\chi_{a\lambda}$  und  $\chi_{ev}$  in Produkt-WFn  $\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}$  und  $\chi_{e,\underline{n}}^{(n)}$  über, wie sie in (4.1) bzw. (4.2) beschrieben wurden. Diese können mit

Hilfe der folgenden Rekursionsformel für Hermitepolynome auf Überlappintegrale zurückgeführt werden [36]:

$$Q_i H_n(Q_i) = \frac{1}{2} (H_{n+1}(Q_i) + 2n H_{n-1}(Q_i)) \quad (4.78)$$

$$= \frac{1}{2} H_{n+1}(Q_i) + n H_{n-1}(Q_i) \quad . \quad (4.79)$$

Wird in (4.79) der Index  $(n-1)$  kleiner als Null, so gilt  $H_{n-1} = 0$ . Ferner ist  $Q_i$  ( $i \in [1, (3N-6)]$ ) eine dimensionslose Normalkoordinate. Unter Berücksichtigung der Umrechnungsfaktoren für Koordinaten nach (2.72) und WFn nach (2.76) gilt für die dimensionsbehafteten Matricelemente ( $q^{(n)}$ -Integrale)

$$\langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | q_{e,K}^{(n)} | \chi_{e,\underline{n}}^{(n)} \rangle = \prod_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\omega_{a,i}}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \prod_{j=1}^{3N-6} \left( \frac{\omega_{e,j}}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}} | Q_{e,K} | \chi_{e,\underline{n}} \rangle \quad . \quad (4.80)$$

Das dimensionslose  $Q$ -Integral auf der rechten Gleichungsseite in (4.80) kann nun gemäß (4.78) in Termen von reinen Überlappintegralen formuliert werden

$$\langle \chi_{a,\underline{m}} | Q_{e,K} | \chi_{e,\underline{n}} \rangle = \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| Q_{e,K} \middle| \chi_{e,m_K} \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \quad (4.81)$$

$$\stackrel{(4.78)}{=} \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| \frac{1}{(2^{n_K} n_K! \sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} \cdot \left( \frac{1}{2} H_{n_K+1}(Q_{e,K}) + n_K H_{n_K-1}(Q_{e,K}) \right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} Q_{e,K}^2\right) \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \quad (4.82)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| \frac{1}{(2^{n_K} n_K! \sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} \cdot H_{n_K+1}(Q_{e,K}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} Q_{e,K}^2\right) \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \\ &+ m_K \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| \frac{1}{(2^{n_K} n_K! \sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} \cdot H_{n_K-1}(Q_{e,K}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} Q_{e,K}^2\right) \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \quad (4.83) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2(n_K+1)}}{1} \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| \frac{1}{(2^{n_K+1} (n_K+1)! \sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} \cdot H_{n_K+1}(Q_{e,K}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} Q_{e,K}^2\right) \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \\ &+ n_K \frac{1}{(2^{n_K})^{\frac{1}{2}}} \left\langle \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{a,m_i} \middle| \frac{1}{(2^{n_K-1} (n_K-1)! \sqrt{\pi})^{\frac{1}{2}}} \cdot H_{n_K-1}(Q_{e,K}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} Q_{e,K}^2\right) \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \right\rangle \quad . \quad (4.84) \end{aligned}$$

Werden nun noch “normierte” Hermitepolynome der Form

$$H'_n(Q_i) = \frac{1}{(2^n n!)^{\frac{1}{2}}} H_n(Q_i) \quad (4.85)$$

definiert, dann lässt sich (4.84) schreiben als

$$\begin{aligned} \langle \chi_{a,\underline{m}} | Q_{e,K} | \chi_{e,\underline{n}} \rangle &= \sqrt{\frac{(n_K+1)}{2}} \langle \chi_{a,\underline{m}} | \cdot H'_{n_K+1}(Q_{e,K}) \cdot \pi^{-\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}Q_{e,K}^2} \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{n_K}{2}} \langle \chi_{a,\underline{m}} | H'_{n_K-1}(Q_{e,K}) \cdot \pi^{-\frac{1}{4}} \cdot e^{-\frac{1}{2}Q_{e,K}^2} \cdot \prod_{j \neq K}^{3N-6} \chi_{e,m_j} \rangle \quad (4.86) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{(n_K+1)}{2}} \langle \chi_{a,\underline{m}} | \chi_{e,(n_1,n_2,\dots,n_K+1,\dots,n_{3N-6})} \rangle \\ &+ \sqrt{\frac{n_K}{2}} \langle \chi_{a,\underline{m}} | \chi_{e,(n_1,n_2,\dots,n_K-1,\dots,n_{3N-6})} \rangle \quad (4.87) \end{aligned}$$

Die in (4.87) auftretenden Überlappintegrale sind in dimensionslosen Normalkoordinaten  $Q_i$  formuliert. Ihre Lösung wird im Prinzip in Kap.4.1.1, Tab.4.1.1 gegeben, jedoch sind dort die entsprechenden Überlappintegrale in dimensionsbehafteten Normalkoordinaten  $q_i^{(n)}$  formuliert. Zwischen den beiden Formulierungen gilt nach (2.76)

$$\langle \chi_{a,\underline{m}}(\underline{Q}_a) | \chi_{e,\underline{n}}(\underline{Q}_e) \rangle = \left( \prod_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\hbar}{\omega_{a,i}} \right)^{\frac{1}{4}} \right) \left( \prod_{j=1}^{3N-6} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,j}} \right)^{\frac{1}{4}} \right) \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)}(\underline{q}_a^{(n)}) | \chi_{e,\underline{n}}^{(n)}(\underline{q}_e^{(n)}) \rangle. \quad (4.88)$$

Mit (4.87) und (4.88) ergibt sich für das  $q$ -Integral (4.80) die entgültige Formulierung:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)}(\underline{q}_a^{(n)}) | q_{e,K}^{(n)} | \chi_{e,\underline{n}}^{(n)}(\underline{q}_e^{(n)}) \rangle &= \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \sqrt{n_K+1} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(\dots,n_K+1,\dots)}^{(n)} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\sqrt{n_K} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(\dots,n_K-1,\dots)}^{(n)} \rangle}_{=0 \text{ wenn } n_K-1 < 0} \right) \quad (4.89) \end{aligned}$$

Entstehen im Rahmen der Verminderung der Quantenzahl des  $K$ -ten 1D-Oszillators in (4.89) formal Werte kleiner als Null, so entfällt der zweite Term.

Die Integrale der Form  $\langle \chi_{a\lambda}(\underline{q}^{(n)}) | q_K^{(n)} q_L^{(n)} | \chi_{e\nu}(\underline{q}^{(n)}) \rangle$  können durch zweimalige Anwendung der Rekursionsformel (4.78) auf Überlappintegrale zurückgeführt werden. Ihre allgemeine Formulierung lautet

$$\begin{aligned} \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)}(\underline{q}_a^{(n)}) | q_{e,K}^{(n)} q_{e,L}^{(n)} | \chi_{e,\underline{n}}^{(n)}(\underline{q}_e^{(n)}) \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,L}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \\ &\left( \sqrt{(n_L+1)(n_K+1)} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K+1,\dots,n_L+1,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle \right. \\ &+ \sqrt{(n_L+1)n_K} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K-1,\dots,n_L+1,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle \\ &+ \sqrt{n_L(n_K+1)} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K+1,\dots,n_L-1,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle \\ &\left. + \sqrt{n_K n_L} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K-1,\dots,n_L-1,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle \right) \quad (4.90) \end{aligned}$$

Beziehung (4.90) gilt nur für  $L \neq K$ . Analog zu (4.89) entfallen dabei solche Überlap-pintegrale, bei denen der Wert  $n_K-1$  oder  $n_L-1$  kleiner als Null wird. Für den Fall  $L = K$  wird der folgende Ausdruck erhalten

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)}(\underline{q}_a^{(n)}) | q_{e,K}^{(n)2} | \chi_{e,\underline{n}}^{(n)}(\underline{q}_e^{(n)}) \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \cdot \\
 \left( \sqrt{(n_K+1)(n_K+2)} \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K+2,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle \right. \\
 + (n_K+1) \cdot \langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle &+ n_K \cdot \underbrace{\langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle}_{=0 \text{ wenn } n_K-1 < 0} \\
 + \sqrt{n_K(n_K-1)} \cdot \underbrace{\langle \chi_{a,\underline{m}}^{(n)} | \chi_{e,(n_1,\dots,n_K-2,\dots,n_{3N-6})}^{(n)} \rangle}_{=0 \text{ wenn } n_K-2 < 0} \Big) &\cdot \quad (4.91)
 \end{aligned}$$

Erwähnenswerterweise entfällt in der vorletzten Zeile von (4.91) (nur) der zweite Term, falls  $n_K - 1 < 0$ .

Die Ergebnisse für einige konkrete  $q^{(n)}$ -Integrale sind in Tab.4.2 zusammengefasst:

**Tab. 4.2:** Reduktion der  $q^{(n)}$ -Integrale auf Überlappintegrale.  $\underline{0}$  ist der Vektor der Quantenzahlen  $\underline{m} = (0_1, 0_2, \dots, 0_{3N-6})$ .

Soweit nicht explizit aufgelistet, besitzen die Quantenzahlen  $m_i$  oder  $n_i$  den Wert Null. Die Anmerkungen in der Tabelle geben an, zu welchen Arten von Übergängen die Integrale beitragen.

$q^{(n)}$ -Integral	
HT-Beitrag erster Ordnung für den 0-0 Übergang	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,\underline{0}}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle$	
HT-Beitrag erster Ordnung für Progressionsbanden auf dem 0-0 Übergang	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,\underline{0}}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{3} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,3_K,\dots,)}^{(n)} \rangle + \sqrt{2} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,1_K,\dots,)}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,3_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,4_K,\dots,)}^{(n)} \rangle + \sqrt{3} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,2_K,\dots,)}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,1_K,\dots,2_L,\dots,)}^{(n)} \rangle$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,3_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,1_K,\dots,3_L,\dots,)}^{(n)} \rangle$	
HT-Beitrag erster Ordnung für Progressionsbanden auf false origins	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,2_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,0_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{3} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,3_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle + \sqrt{2} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,3_K,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{4} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,4_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle + \sqrt{3} \langle \chi_{a,\underline{0}}^{(n)}   \chi_{e,(,\dots,2_K,\dots,1_L,\dots,)}^{(n)} \rangle \right)$	

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$q^{(n)}$ -Integral	(Tab. 4.2 Fortsetzung)
$\begin{aligned} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,2_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,2_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,0_K,\dots,2_L,\dots)}^{(n)} \rangle \right) \\ \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,3_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,3_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,0_K,\dots,3_L,\dots)}^{(n)} \rangle \right) \end{aligned}$	
HT-Beitrag zweiter Ordnung für 0-0-Übergang und Progressionen darauf	
$\begin{aligned} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle \right) \\ \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \left( \sqrt{6} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,3_K,\dots)}^{(n)} \rangle + 3 \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots)}^{(n)} \rangle \right) \\ \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle &= \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \left( \sqrt{12} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,4_K,\dots)}^{(n)} \rangle + 5 \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots)}^{(n)} \rangle + \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle \right) \end{aligned}$	
$\begin{aligned} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)} q_{e,L}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,L}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots)}^{(n)} \rangle \\ \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)} q_{e,L}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,L}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,1_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,0_K,\dots,1_L,\dots)}^{(n)} \rangle \right) \\ \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)} q_{e,L}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,L}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{3} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,3_K,\dots,1_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots)}^{(n)} \rangle \right) \end{aligned}$	
$\begin{aligned} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)} q_{e,L}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle &\stackrel{L \neq K}{=} \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\hbar}{\omega_{e,L}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,2_L,\dots)}^{(n)} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,0_K,\dots,2_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \sqrt{2} \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0_L,\dots)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,0}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle \right) \end{aligned}$	
HT-Beitrag erster Ordnung für hotbands auf dem 0-0 Übergang	
$\begin{aligned} \langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle &= \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle \\ \langle \chi_{a,(0,\dots,2_M,\dots,0)}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle &= \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,(0,\dots,2_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle \end{aligned}$	
HT-Beitrag erster Ordnung für hotbands auf false origins	
$\langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,0}^{(n)} \rangle \right)$	(Fortsetzung auf nächster Seite)

$q^{(n)}$ -Integral	(Tab. 4.2 Fortsetzung)
$\langle \chi_{a,(0,\dots,2_M,\dots,0)}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \sqrt{2} \langle \chi_{a,(0,\dots,2_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,2_K,\dots,0)}^{(n)} \rangle + \langle \chi_{a,(0,\dots,2_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,\underline{0}}^{(n)} \rangle \right)$	
$\langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   q_{e,K}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle \stackrel{L \neq K}{=} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{e,K}} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \chi_{a,(0,\dots,1_M,\dots,0)}^{(n)}   \chi_{e,(0,\dots,1_K,\dots,1_L,\dots,0)}^{(n)} \rangle$	





## Kapitel 5

### Elektronisch angeregte Zustände von *para*-Benzochinon

“Whatever unexpected property a molecule is capable to exhibit, it will be found in *p*-benzoquinone.”

H.P. Trommsdorff, D.A. Wiersma, H.R. Zetsman, *J. Chem. Phys.* **82**, 48 (1985).

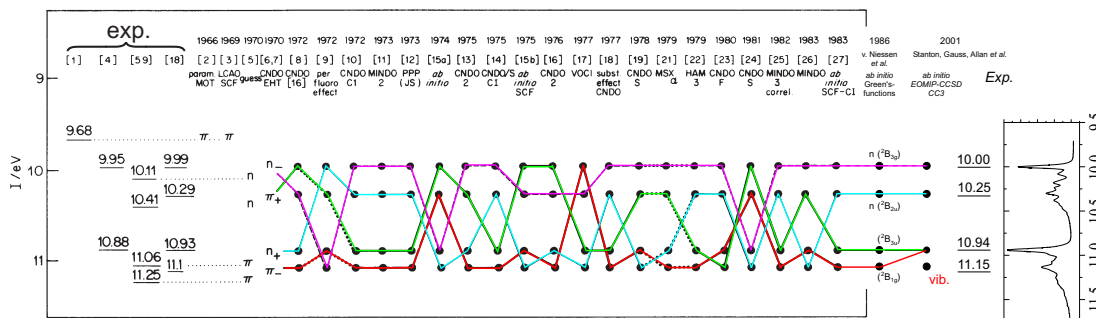
## 5.1 Rückblick auf vorangegangene Arbeiten

Im Folgenden wird eine Übersicht über den theoretischen und experimentellen Kenntnisstand in Hinblick auf die elektronisch angeregten Zustände von PBQ gegeben. In Anbetracht der vielfach kontroversen Ergebnisse früherer Publikationen ist es notwendig, die Gegensätzlichkeiten zu formulieren und die wesentlichen gesicherten Erkenntnisse über die angeregten Zustände von PBQ kurz zusammenzufassen.

**Theoretische Arbeiten** Theoretische Arbeiten über die angeregten Zuständen von PBQ beschränkten sich in der Vergangenheit überwiegend auf die Berechnung von vertikalen Anregungsenergien, die mit zahlreichen (semi-)empirischen [167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178] und einigen *ab initio* [179, 180, 181, 182, 183, 184, 1] Methoden untersucht wurden. Einige dieser Ergebnisse sind in Tab.5.10 und 5.13 auf S.194 bzw. 206 wiedergegeben. In allen diesen Arbeiten wurde  $1^1B_{1g}$  als niedrigster angeregter Zustand in der Singulettmannigfaltigkeit gefunden, der von  $1^1A_u$  dicht gefolgt wird. Beide Übergänge sind von  $n\pi^*$ -Charakter (Anregung eines Elektrons aus den nichtbindenden Orbitalen der beiden Sauerstoffatome in ein über das gesamte Molekül delokalisiertes  $\pi^*$ -MO) und dipolverboten. Für ihre Energieseparation wurden Werte zwischen 0.005 eV ( $40\text{ cm}^{-1}$ ) und 0.31 eV ( $2500\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden, was eine Reihe von unterschiedlichen Interpretationen der experimentellen Befunde gestattete (s.u.).

Eine Kontroverse innerhalb der theoretischen Arbeiten bestand bereits in der Frage nach dem geeigneten quantenchemischen Modell für PBQ. Schon früh wurde erkannt, dass die Einteilchennäherung nicht nur für die quantitative Erfassung des Problems ungenügend ist, sondern auch in mancherlei Hinsicht bereits qualitativ versagt. So lieferte die Abschätzung der ersten vier Ionisierungspotentiale über MO-Energien (Koopmans-Theorem) eine falsche energetische Reihenfolge der kationischen Zustände, was über einen langen Zeitraum für erhebliche Konfusion unter Quantenchemikern und Photoelektronenspektroskopikern sorgte [185] (s. Abb.5.1). Eine ausgedehnte Verwendung von Korrelationsmethoden ist notwendig, um eine qualitativ korrekte Beschreibung zu erhalten [186, 187]. Für eine quantitative Beschreibung ist die Berücksichtigung vibronischer Effekte unerlässlich [188]. Martin und Wadt [180] sowie Broer und Nieuwpoort [184] führten Elektronenstrukturechnungen mit symmetriebrochenen WFn durch und kamen zu dem Schluss, dass symmetrieadaptierte CI-Rechnungen nicht geeignet sind für die Beschreibung der nahezu entarteten  $n\pi^*$ -Zustände, da stets eine viel zu große Aufspaltung der Zustände resultiert. Dieser Schluss konnte durch die CASSCF/CASPT2-Studie von Pou-Amérigo *et al.* [1] zwar widerlegt werden; es stellt sich jedoch die Frage, ob die fast quantitative Übereinstimmung der dort präsentierten Ergebnisse mit experimentellen Daten nicht eher als zufällig bewertet werden muss. Die  $1^n\pi^*$ -Zustände werden von zwei  $1^\pi\pi^*$ -Zuständen gefolgt, von denen der erste der dipolverbotene  $1^1B_{3g}$  und der zweite der dipoleraubte  $1^1B_{1u}$ -Zustand ist.

Für vertikale  $n\pi^*$ -Anregungsenergien in der Triplettmannigfaltigkeit wurde das den Singulett analoge Ergebnis  $1^3B_{1g} < 1^3A_u$  gefunden [179, 180, 181], jedoch eine umgekehrte Reihenfolge der  $\pi\pi^*$ -Zustände, d.h.  $1^3B_{1u} < 1^3B_{3g}$ . Letzteres resultiert aus einer extremen energetischen Absenkung des  $1^3B_{1u}$ -Zustands.



**Abb. 5.1:** Zuordnungen der Ionisierungspotentiale (IP) von PBQ nach theoretischen Berechnungen (entnommen aus [185] und erweitert mit [186, 188]). Die vielfach wechselnden Zuordnungen bringen die Schwierigkeit bei der Berechnung des IP zum Ausdruck.

Da zwischen einigen der oben genannten Zuständen sehr kleine Energiedifferenzen auftreten, ist eine Untersuchung der angeregten Zustandsgeometrien und der damit verbundenen Relaxationseffekte wünschenswert. Dieser Aspekt ist in den bisher durchgeführten theoretischen Arbeiten nur unvollständig betrachtet worden. In frühen Bemühungen um die Abschätzung der Geometrie der  $n\pi^*$ -Zustände gestattete die beschränkte Rechenleistung nur die Optimierung einzelner interner Koordinaten [180, 172], wie des CO-Bindungsabstandes, oder eine “empirische” Ermittlung auf der Basis von Elektronenspektren und Kraftfeldskalierungen [168]. Mit letzterer Methode wurde auch eine Schwingungsanalyse [167] und eine Berechnung der vibronischen Intensitäten [189] durchgeführt. Im Vergleich zum Grundzustand wurde eine Verlängerung der CO-Bindungslänge zwischen 0.05 und 0.16 Å vorausgesagt und eine Verkürzung der C–C-Einfachbindungen um etwa 0.05 Å für alle  $n\pi^*$ -Zustände. Vollständige Geometrieoptimierungen für angeregte Zustände wurden in der Vergangenheit lediglich für  $1^3B_{1g}$  und  $1^3B_{1u}$  berichtet: Ball und Thomson [190] optimierten die Geometrien dieser Zustände auf ROHF- und UHF-Niveau mit 3-21G Basissatz. Mohandas und Umapathy [191] optimierten die  $1^3B_{1g}$ -Geometrie auf UHF-Niveau und verschiedenen DFT-Niveaus unter Verwendung von 6-31G\* und 6-31G\*\* Basissätzen. Eriksson *et al.* optimierten ebenfalls  $1^3B_{1g}$  auf DFT/B3LYP-Niveau unter Verwendung einer 6-311G\*\* AO-Basis [192].

Desweiteren konnte auf theoretischer Seite bisher nicht geklärt werden, ob die kleine Separation einiger vibronischer Banden in den  $(1,3)n\pi^*$ -Absorptionsspektren von Kristallen direkt aus zwei nahezu entarteten, elektronischen Zuständen an einer  $D_{2h}$ -symmetrischen Molekülgeometrie resultiert, oder ob sie von einer Aufspaltung der vibronischen Level in einem Doppelminimumpotential (DMP) herrührt, das sich aufgrund einer Pseudo-Renner-Teller Wechselwirkung [193] entlang von  $b_{1u}$ -Moden zwischen den elektronischen Zuständen ausbilden kann (vgl. Abb. 5.2 auf S. 163). Das Auftreten eines DMP impliziert eine statische Verzerrung des unteren Zustands aus der  $D_{2h}$ -Symmetrie und ist in erster Näherung abhängig von der Separation der un-

gestörten elektronischen Zustände sowie der Stärke der über die geometrische Verzerrung vermittelten Kopplung. Ein Maß für die Kopplung ist das elektronische Übergangsmoment (ÜM)  $\langle 1^1A_u | ez | 1^1B_{1g} \rangle$ . Der in einer frühen Arbeit empirisch berechnete hohe Wert von 22.0 D [194] wurde in einer späteren Arbeit nicht bestätigt, bei der ein Wert von 4.8 D (CNDO/S-CI [172]) gefunden wurde. Martin und Wadt [180] untersuchten die  $(1,3)n\pi^*$ -Potentialhyperfläche in der Dimension einer  $b_{1u}$ -Verzerrung<sup>1</sup> und der symmetrischen CO-Bindungsstreckung. An der vertikalen Geometrie<sup>2</sup> wurde nur ein flaches DMP entlang der  $b_{1u}$ -Verzerrung mit Minima sehr nahe der unverzerrten  $D_{2h}$ -Geometrie gefunden, das mit Streckung der CO-Bindung noch zunehmend verflachte. Für die  $^3n\pi^*$  Zustände wurde in dieser Untersuchung an der GZ-Geometrie eine Zustandsseparation von  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die sich nach Relaxation der CO-Bindungslänge auf  $40 \text{ cm}^{-1}$  verminderte. Aufgrund der Beschränktheit des in der Rechnung verwendeten DZ-Basissatzes konnte von den Autoren kein definitiver Schluss gezogen werden, ob der untere Zustand an der relaxierten Geometrie ein einfaches Minimum oder ein Doppelminimum aufweist.

**Experimentelle Arbeiten** Eine große Anzahl von spektroskopischen Untersuchungen wurde an angeregten Zuständen von PBQ durchgeführt. UV/VUV-Absorptionsspektren mit niedriger Auflösung wurden in verschiedenen Lösungsmitteln [196, 189, 171], in fester Phase [197] und in der Gasphase [198, 199] aufgenommen. Hochaufgelöste Absorptionsspektren bei niedrigen Temperaturen, die z.T. mit zusätzlichen Polarisationsinformationen versehen sind, wurden im Einkristall [200, 201, 202, 203], in Mischkristallen [204, 12] und in Gasphase [205, 206, 207, 208] aufgezeichnet. Hochaufgelöste Lumineszenz- oder Lumineszenzerregerspektren wurden in der Gasphase [209, 210, 200, 211, 212], im Jet [213, 214, 215, 216], in Neon(Ne)-Matrix [217] und in Ein- oder Mischkristallen gemessen [204, 218]. Ein EEL-Spektrum von PBQ in der Gasphase wurde von Allan [219] aufgenommen, ein CD-Spektrum von PBQ in Hexan von Meier und Wangière [178] vorgestellt. Daneben wurden in weiteren spektroskopischen Arbeiten einzelne vibronische Banden [220] oder spezielle Aspekte von angeregten Zuständen untersucht. So wurden Absorptionmessungen der  $n\pi^*$ -Zustände unter Anwesenheit elektrischer Felder (Stark-Effekt-Messungen) [221, 222, 223, 218, 224, 225] oder magnetischer Felder (EPR, ODMR, ENDOR, PMDR-Spektren) [226, 12, 227, 228, 229, 230, 231] durchgeführt. Ein Teil dieser Arbeiten sowie einige weitere werden in dem jüngsten Übersichtsartikel von Itoh [232] erwähnt. Als Hauptergebnis dieser Studien können die folgenden Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- Die niedrigsten angeregten Zustände sind zwei eng benachbarte  $n\pi^*$ -Zustände von  $B_{1g}$ - und  $A_u$ -Symmetrie, deren Anregungsenergien um 2.5 eV in der Singulett- und um 2.3 eV in der Triplettmannigfaltigkeit betragen. Die Ursprünge der

<sup>1</sup>Die genaue Form der Verzerrung wird in der Publikation nicht bekannt gegeben. Vermutlich handelt es sich um eine asymmetrische CO-Bindungsstreckung.

<sup>2</sup>Geometriedaten aus Kristallstrukturanalyse von Trotter [195].

insgesamt vier  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände liegen also innerhalb eines Bereiches von ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

- In der Singulettmannigfaltigkeit folgen den  $n\pi^*$ -Zuständen zwei  $\pi\pi^*$ -Zustände von  $B_{3g}$ - und  $B_{1u}$ -Symmetrie, die in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen um 4.4 eV und 5.1 eV gefunden werden.

Neben diesen allgemein akzeptierten Ergebnissen besteht jedoch eine große Uneinigkeit in der Zuordnung vibronischer Banden, so dass bis heute kein in Theorie und Experiment konsistentes Bild der angeregten Zustände von PBQ vorhanden ist. Insbesondere ist für die  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände die genaue Lokalisierung und die energetische Reihenfolge der 0-0-Übergänge nach wie vor umstritten. Ein Grund für diese Unstimmigkeiten liegt darin begründet, dass sich ein Vergleich von in verschiedenen Aggregatzuständen gemessenen  $n\pi^*$ -Spektren schwierig gestaltet; die Lage und die relative Intensität der vibronischen Banden sind stark unterschiedlich.

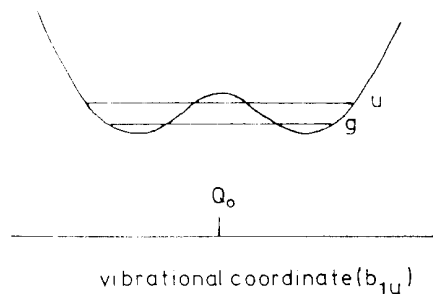
*Die  $^1n\pi^*$ -Zustände.* Nach Untersuchungen im Düsenstrahl [213, 214, 215, 216] liegt im freien Molekül der 0-0-Übergang von  $^1A_u$  ( $19991\text{ cm}^{-1}$ ) unterhalb von  $^1B_{1g}$  ( $20045\text{ cm}^{-1}$ ). Dies steht im Gegensatz zur Reihenfolge, die in allen o.g. theoretischen Berechnungen gefunden wurde. In den Jet-Experimenten wurde der 0-0-Übergang von  $^1A_u$  jedoch nicht direkt beobachtet, sondern indirekt aufgrund von *hot bands* zugeordnet (s.u.). Die direkte Sichtbarkeit des  $^1B_{1g}$ -Ursprungs wurde auf den magnetischdipolerlaubten Charakter des Übergangs zurückgeführt. Dieselbe Reihenfolge wurde in Ne-Matrix gefunden ( $^1A_u$ :  $19984\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1B_{1g}$ :  $20047\text{ cm}^{-1}$ ) [217], bei der zwar ebenfalls das Vorliegen weitgehend ungestörter, "freier" Moleküle angenommen werden kann, bei der aber durch die Symmetrierniedrigung der kristallinen Umgebung beide Ursprünge sichtbar sind. Die Zuordnung in den Einkristallspektren ist bisher ungeklärt. Zwei verschiedene Interpretationen wurden in der Vergangenheit gegeben. Trommsdorff [201] identifizierte die Bande bei  $20060\text{ cm}^{-1}$  als Ursprung von  $^1B_{1g}$  und eine Bande bei  $20315\text{ cm}^{-1}$  als Ursprung von  $^1A_u$ . Die Reihenfolge unterscheidet sich damit von der Reihenfolge im Jet und in der Ne-Matrix. Es wurde bisher nicht erklärt, warum der  $^1A_u$ -Übergang, der wie  $^1B_{1g}$  beim Übergang von der Gasphase in die Ne-Matrix kaum verschoben wird, beim Übergang in die feste Phase einer wesentlich stärkeren Blauverschiebung unterliegen sollte als  $^1B_{1g}$ . Messungen mit höherer Auflösung lösten die Bande bei  $20060\text{ cm}^{-1}$  in ein Dublett ( $20057.8$  und  $20061.3\text{ cm}^{-1}$ ) auf [222, 221]. Basierend auf Messungen des Stark-Effekts wurde diese Aufspaltung von Veenliet und Wiersma [222, 223] als Hinweis auf ein Doppelminimumpotential (DMP) in  $^1B_{1g}$  interpretiert (vgl. Abb.5.2).

Dunn und Francis (DF) [200] lehnten das DMP-Modell dagegen ab und ordneten das Dublett den Ursprüngen von  $^1B_{1g}$  und  $^1A_u$  zu, die somit nahezu entartet sind. In dieser Interpretation muss eine alternative Zuordnung für die Bande bei  $20315\text{ cm}^{-1}$  ( $20307\text{ cm}^{-1}$  in der Arbeit von DF) gefunden werden. DF schlugen hierfür einen Triplett- oder Singulett- $\pi\pi^*$ -Zustand vor.

*Die  $^3n\pi^*$ -Zustände.* Innerhalb der Triplettmannigfaltigkeit ist die Reihenfolge der beiden  $n\pi^*$ -Zustände für das freie Molekül ungeklärt. Gesichert scheint der Ursprung von  $1^3A_u$ , von dem angenommen wird, dass er Intensität durch Spin-Bahn-Kopplung erhält. Er wurde mit einer Bande bei  $18682\text{ cm}^{-1}$  in der Gasphasenabsorption [207] und im Jet-Phosphoreszenzerregerspektrum [216] identifiziert. Emissionsspektren in der Gasphase [216, 211, 209] und die Beobachtung eines MRD-Spektrums [233] bestätigen diese Zuordnung. Dagegen konnte beim freien Molekül bis heute kein Hinweis auf  $1^3B_{1g}$  gefunden werden. Für die Übergänge nach  $1^3B_{1g}$  wird eine geringe Intensität erwartet, da sie erst durch vibronische Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht werden [12, 216]. Eine indirekte Lokalisierung bei  $18370\text{ cm}^{-1}$  wurde von Koyanagi *et al.* vorgeschlagen, der die Phosphoreszenz von PBQ in der Gasphase bei 373 K in Gegenwart von Argon untersuchte [210]. In Anbetracht der sehr schwachen Banden, die bei der Untersuchung für die Zuordnung ausschlaggebend waren, ist diese Zuordnung jedoch nicht überzeugend und es stellt sich die Frage, wie die Autoren ohne zusätzliche Information überhaupt zu dieser Interpretation gelangen konnten. Es ist wahrscheinlich, dass die Interpretation beeinflusst wurde durch die vorangegangene Analyse der Emissions- und Absorptionsspektren von PBQ- $h_4$  und  $-d_4$  in Ein- und Mischkristallen [204], bei der  $1^3B_{1g}$  ungefähr  $320\text{ cm}^{-1}$  unterhalb von  $1^3A_u$  lokalisiert worden war. Verglichen mit diesem Ergebnis ist die Gasphasenzuordnung von Koyanagi *et al.* naheliegend, da sie eine einheitliche Verschiebung der  $^3n\pi^*$ -Ursprünge von der Gas- in die kondensierte Phase um  $255\text{ cm}^{-1}$  impliziert. In Anbetracht der mutmaßlich stark unterschiedlichen Separation der Singulett- $n\pi^*$ -Zustände in verschiedenen Aggregatzuständen (s.o.) ist eine einheitliche Verschiebung jedoch kein überzeugendes Argument für eine Zuordnung. Ein weiteres erstaunliches und bisher nicht erklärtes Phänomen der Gasphasenspektren ist die Tatsache, dass die Intensität des  $1^1A_g \leftrightarrow 1^3A_u$ -Übergangs für einen S-T-Übergang außergewöhnlich stark ist [216]. Die Absorptionsintensität des 0-0-Übergangs ist wesentlich stärker als die des magnetisch-dipolerlaubten  $1^1A_g \leftarrow 1^1B_{1g}$ -Übergangs. Die Oszillatorstärke des Übergangs beträgt  $\approx 5 \times 10^{-6}$  und ist damit z.B. beträchtlich größer als der für Pyrazin gefundene Wert von  $8 \times 10^{-8}$  [216].

Aufgrund des Mangels an Informationen über  $1^3B_{1g}$  in der Gasphase kommt den Messungen von Goodman und Brus [217] in Ne-Matrix eine große Bedeutung zu. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden daher im Folgenden eingehender betrachtet. In der Ne-Matrix werden zwei Banden bei  $18654\text{ cm}^{-1}$  und  $18665\text{ cm}^{-1}$  dem  $1^3B_{1g}$ - bzw. dem  $1^3A_u$ -Ursprung zugeordnet. Diese Zuordnung wird gestützt durch mehrere vibronische Signale in der Emission (die meisten dieser Signale werden  $1^3B_{1g}$  zugeordnet, einige aber auch  $1^3A_u$ ) und durch drei Banden des Anregungsspektrums (oder vier, wenn die tendenzielle Zuordnung von  $1^3A_u + \nu_2(2a_g)$  zu Bande XI mitgezählt wird), die als die Moden  $6a_g$ ,  $5a_g$  und  $4a_g$  des  $1^3A_u$ -Zustands identifiziert werden. Goodman und Brus behaupten weiter, es existiere in Ne-Matrix eine vibronische Kopplung zwischen  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$ , die durch externe  $b_{1u}$ -Moden (Phononen) vermittelt werde. Diese Behauptung wird durch die folgenden Beobachtungen motiviert: Die Aufspaltung der elektronischen Niveaus ist sensitiv bezüglich Deuterierung, was auf einen





**Abb. 5.2:** Vorstellung vom DMP im  $1^{(1,3)}B_{1g}$ -Zustand von PBQ (entnommen aus [12]).

Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung und somit als Hinweis auf vibronische Kopplung gedeutet wurde. Von den drei oben erwähnten Banden des Anregungsspektrums von  $1^3A_u$ , besitzen  $6a_g$  und  $5a_g$  eine ausgeprägte Phononenstruktur bei höheren Energien. Diese wurde auf  $b_{1u}$ -Gittermoden zurückgeführt, die eine Kopplung mit  $1^3B_{1g}$  vermitteln. Die als  $4a_g$ -Mode identifizierte Bande ( $1137\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des 0-0) weist dagegen keine Phononenseitenbande auf, was dadurch gedeutet wurde, dass diese Mode die elektronische Aufspaltung vergrößert, so dass die durch den Wirt induzierte vibronische Kopplung der elektronischen Niveaus vernachlässigbar wird. Goodman und Brus nahmen an, dass die  $4a_g$ -Bewegung in  $1^3A_u$  im Wesentlichen einer Wasserstoffbewegung entspricht (CH-Deformation). Entlang dieser Mode müssten folglich die Gradienten der  $1^3B_{1g}$ - und  $1^3A_u$ -PES deutlich unterschiedlich sein, was jedoch schwer einzusehen ist angesichts der Tatsache, dass die H-Atome in die elektronischen Anregungen kaum involviert sind. Weiterhin wurde von den Autoren die These aufgestellt, die elektronische Anregung sei auf einer CO-Gruppe lokalisiert; dabei erhalte das Molekül aber  $D_{2h}$ -Symmetrie, wohingegen die Symmetrie der umgebenden Ne-Atome von  $D_{2h}$  abweiche. Diese Annahme mutet etwas kompliziert an in Anbetracht der Tatsache, dass auch intramolekulare  $b_{1u}$ -Moden als Ursache für eine Kopplung herangezogen werden können. Intramolekulare Kopplungen sind im Allgemeinen stärker als intermolekulare [39].

Aus den Einkristallspektren [201] wurden für  $1^3B_{1g}$  ein Ursprung bei  $\approx 18620\text{ cm}^{-1}$  und für  $1^3A_u$  ein Ursprung bei  $\approx 18940\text{ cm}^{-1}$  abgeleitet. Letztere Zuordnung impliziert wieder eine beträchtliche Blauverschiebung von  $1^3A_u$  im Vergleich zur Ne-Matrix. In nachfolgenden Untersuchungen des Stark-Effekts auf die  $18620\text{ cm}^{-1}$ -Bande wurde ein Stark-induziertes Signal bei  $18603 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  gefunden [221, 223]. Diese Bande wurde interpretiert als der niedrigere  $g$ -Inversionslevel eines DMP und somit als der wahre  $1^3B_{1g}$ -Ursprung (Abb. 5.2). Die bereits zuvor in Abwesenheit eines elektrischen Feldes detektierbare Bande bei  $18620\text{ cm}^{-1}$  wurde dem oberen  $u$ -Inversionslevel des DMP zugeordnet. Die Zuordnung zu  $1^3B_{1g}$  wurde durch eine detaillierte vibratorische Analyse der Phosphoreszenzspektren diverser isotopischer Mischkristalle [12] sowie durch mehrere weitere Untersuchungen gestützt [204, 226, 227, 218] und scheint somit etabliert zu sein. Dagegen bleibt ungeklärt, ob das im Einkristall beobachtete

17 cm<sup>-1</sup>-Dublett zu einem DMP gehört, das von der vibronischen Kopplung zwischen 1<sup>3</sup>B<sub>1g</sub> und 1<sup>3</sup>A<sub>u</sub> herrührt [12] oder ob andere Mechanismen für das Auftreten des DMP verantwortlich sind [231, 228, 230, 218, 224]. Im Falle intramolekularer vibronischer Kopplung wird die Zustandswechselwirkung über b<sub>1u</sub>-Moden vermittelt, von denen die antisymmetrische C=O-Streckmode ν<sub>13</sub> als die aktivste Mode vermutet wurde [12]. Anhand der PMDR-Spektren von PBQ in Wirtskristallen aus *p*-Dichloro- und *p*-Dibromo-benzol kamen Loo und Francis [230] zu dem Schluss, dass das über eine intramolekulare b<sub>1u</sub>-Mode vermittelte DMP vermutlich auszuschließen sei: das definitive Argument für ein DMP entlang einer b<sub>1u</sub>-Mode wäre die Beobachtung von Progressionen in der Kopplungsmoden. In keinem der Spektren finden sich jedoch Progressionen von b<sub>1u</sub>-Moden, mit der möglichen Ausnahme von Mode ν<sub>13</sub>, für die aufgrund der hohen Zustandsdichte in den jeweiligen Frequenzbereichen keine Aussage getroffen werden konnte. Als Alternative für die Erklärung des DMP schlugen die Autoren eine Phononenbewegung vor. Anhand ähnlicher Beobachtungen wurde das Modell des durch b<sub>1u</sub>-Fundamentalschwingungen vermittelten DMP auch von Koyanagi *et al.* abgelehnt, der PBQ in Wirtskristallen aus Naphtalin und Toluochinon untersuchte [218, 224]. Mehrere Banden in den Phosphoreszenzspektren wurden *out-of-plane* Kombinationsmoden zugeordnet, die b<sub>1u</sub>-Symmetrie erfüllen (z.B. ν<sub>25</sub>(b<sub>3u</sub>) + ν<sub>30</sub>(b<sub>2g</sub>)). Die Beobachtung von Progressionen in den *out-of-plane*-Moden führte zum Schluss, dass diese Moden – in Kombination mit Umgebungseffekten – für das DMP verantwortlich sind. Da zur Erklärung des DMP bei den beiden letztgenannten Interpretationen eine Lokalisierung des 1<sup>3</sup>A<sub>u</sub>-Zustands bei 18940 cm<sup>-1</sup> nicht mehr notwendig ist und 1<sup>3</sup>A<sub>u</sub> in der Ne-Matrix lediglich +11 cm<sup>-1</sup> gegenüber 1<sup>3</sup>B<sub>1g</sub> verschoben ist (s.o.), schlugen Goodman und Brus vor, dass 1<sup>3</sup>A<sub>u</sub> auch im Kristall +11 cm<sup>-1</sup> oberhalb von 1<sup>3</sup>B<sub>3g</sub> lokalisiert sei [217]. Die Zuordnung des breiten Signals um 18940 cm<sup>-1</sup>, die zwar im Kristall, aber nicht in Ne-Matrix beobachtet wird, wurde recht vage auf vibronischen Absorptionen durch die Umgebung zurückgeführt.

**Die ππ\*-Zustände.** Die nächste Bande des UV-Spektrums, die nach den nπ\*-Zuständen gefunden wird, besitzt ein Maximum um 35500 cm<sup>-1</sup> in der Gasphase [208], das zweifelsfrei 1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub> zugeordnet werden kann. Obwohl der Übergang 1<sup>1</sup>A<sub>g</sub> → 1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub> dipolverboten ist, besitzt er eine bemerkenswerte Intensität (s. Abb. 5.9), was auf vibronische Kopplung zum benachbarten 1<sup>1</sup>B<sub>1u</sub>-Zustand zurückgeführt wird. Der 0-0-Übergang wurde von Sado [206] auf 34700 cm<sup>-1</sup> extrapoliert. Zur Erklärung schwächerer Banden im niederenergetischen Bereich schlug Sado ferner die Existenz eines weiteren elektronischen Übergangs von nπ\*-Charakter bei 31329 cm<sup>-1</sup> vor. Nach der Interpretation von Trommsdorff und Kahane-Paillous [208] ist der 0-0-Übergang dagegen bei 32800 cm<sup>-1</sup> lokalisiert und es existiert kein weiterer elektronischer Übergang in der Nähe. Schwache Banden im niederenergetischen Bereich werden als *hot bands* gedeutet. Der Ursprung des intensiven Übergangs 1<sup>1</sup>A<sub>g</sub> → 1<sup>1</sup>B<sub>1u</sub> wurde in der Gasphase bei 41330 cm<sup>-1</sup> lokalisiert [208] und eine mögliche geometrische Verzerrung dieses Zustands wurde erwähnt. Banden im Gasphasen-EEL-Spektrum mit Maxima bei 3.0 und 4.37 eV wurden tendenziell 1<sup>3</sup>B<sub>1u</sub> und 1<sup>3</sup>B<sub>3g</sub> zugeordnet [219]. Diese Reihenfolge deckt sich nicht mit der Reihenfolge aus theoretischen Berechnungen (s.o.).



*Höhere angeregte Zustände.* Das VUV-Gasphasenspektrum zeigt eine breite intensive Bande um 7.3 eV und eine Serie von scharfen Banden oberhalb dieser Energie [198, 199]. Die scharfen Banden wurden als *p*- und *d*-Rydbergserien gedeutet. Die Zuordnung von Signalen zu *s*-Rydbergserien wurde von den Experimentatoren abgelehnt. Alle Rydberganregungen wurden von ihrem Charakter als “ketonisch” bezeichnet, d.h. sie resultieren aus den *n*-MOs von PBQ. Eine gegensätzliche Interpretation, wonach sichtbare Rydberganregungen auch aus  $\pi$ -MOs resultieren, liefern Pou-Américo et al. [1]. Die Anregung  $2b_{3u}(\pi) \rightarrow 3s$  wurde einer der Banden des Dubletts bei 7.8 eV zugeordnet. Weitere, z.T. gegensätzliche Zuordnungen von Rydbergzuständen befinden sich in der Arbeit von Allan [219].

*Schwingungen im Grundzustand.* Ein weiteres Problem betrifft die Zuordnung einiger Grundzustands(GZ)-Moden von PBQ, die eng mit der Interpretation der niedrig liegenden  $^1n\pi^*$ -Zustände verflochten ist. Da die  $^1n\pi^*$ -Zustände dipolverboten sind, werden die vibronisch aktiven Banden zumeist durch *false origins* gebildet. Die 0-0-Übergänge können aus der Lage der *false origins* im Anregungsspektrum und einer Analyse der Sequenzbanden abgeleitet werden, wenn die GZ-Frequenz der Mode bekannt ist. Es ist offensichtlich, dass für eine genaue Lokalisierung des 0-0-Übergangs die genaue Kenntnis der GZ-Frequenz notwendig ist. Umgekehrt können bei genauer Kenntnis des 0-0-Übergangs die GZ-Frequenzen aus den Emissionsspektren extrahiert werden. Eine Fehlinterpretation aufgrund solcher Verflechtungen trat bei der Zuordnung des  $1^1B_{1g}$  Ursprungs auf: In der frühen Arbeit von Hollas [207] wurde eine falsche Zuordnung des  $1^1B_{1g}$ -Ursprungs bei  $20031\text{ cm}^{-1}$  in der Gasphase vorgenommen, da ein Wert von  $109\text{ cm}^{-1}$  für die GZ-Mode  $\nu_{26}(b_{3u})$  angenommen worden war. Dieser Wert entstammte einer IR-Messung in flüssiger Phase [234]. Später konnte der schwache  $1^1B_{1g}$ -Ursprung direkt bei  $20045\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden [213] und es stellte sich heraus, dass die GZ-Frequenz der  $\nu_{26}(b_{3u})$ -Mode in der Gasphase lediglich  $89\text{ cm}^{-1}$  betrug [40]. Als Folge davon musste der Wert für die  $\nu_{26}$ -Mode im angeregten Zustand von  $143$  auf  $124\text{ cm}^{-1}$  korrigiert werden. Ebenso mussten die Werte der zwei  $a_u$ -Moden des GZ revidiert werden, die aus dem Fluoreszenzspektrum des  $1^1B_{1g}$ -Zustands abgeleitet worden waren [40, 207, 200]; die Frequenz von  $\nu_{23}$  änderte sich von  $311$  nach  $330\text{ cm}^{-1}$ , die Frequenz von  $\nu_{22}$  von  $969$  nach  $989\text{ cm}^{-1}$ . In einer neueren theoretischen Arbeit von Liu et al. [235] wurden Zweifel an dem neuen Wert von  $\nu_{23}$  geäußert und die alte Frequenz der Mode favorisiert.

Bis heute konnte der  $1^1A_u$ -Ursprung ( $19991\text{ cm}^{-1}$ ) nicht direkt in der Gasphase beobachtet werden. Er wurde abgeleitet aus einem *false origin* bei  $20313\text{ cm}^{-1}$  im Jet [213] und einer  $78\text{ cm}^{-1}$ -Sequenz in der Gasphasenabsorption, die der  $\nu_{30}(b_{2g})$ -Mode zugeordnet wurde [207]. Obwohl die Lokalisierung des  $1^1A_u$ -Ursprungs in dieser Energieregion ohne Zweifel zu sein scheint, muss die genaue Lokalisierung kritisch beurteilt werden, da sie – wie im oben erwähnten Fall bei  $1^1B_{1g}$  – auf einer Messung der GZ-Frequenz der  $\nu_{30}$ -Mode ( $244\text{ cm}^{-1}$ ) in flüssiger Phase basiert [236]. Zudem wurde für den Wert von  $\nu_{30}$  im  $1^1A_u$ -Zustand dieselbe Frequenz angenommen ( $322\text{ cm}^{-1}$ ) wie für  $\nu_{30}$  im  $1^1B_{1g}$ -Zustand. Nach dem Kenntnisstand des Autors exi-

stiert der einzige Hinweis auf einen Gasphasenwert der GZ- $\nu_{30}$ -Mode in der Arbeit von Suzuka *et al.* [216], in der ein aufgelöstes Fluoreszenzspektrum unter Anregung der  $20313\text{ cm}^{-1}$ -Bande aufgenommen wurde. Hierbei trat eine Bande bei  $19834\text{ cm}^{-1}$  auf, die dem ersten Oberton von  $\nu_{30}$  zugeordnet wurde. Dem entsprechend wird unter Annahme der Gültigkeit der harmonischen Näherung eine Fundamentalfrequenz von  $240\text{ cm}^{-1}$  erhalten.

## 5.2 Beschreibung der durchgeführten Rechnungen

Um einer konsistenten Interpretation der im vorangegangenen Kapitel erwähnten Phänomene mit Hilfe von theoretischen Berechnungen näherzukommen, waren hohe Anforderungen an die Genauigkeit der verwendeten Verfahren zu stellen. Wegen der Behandlung angeregter Zustände musste darüber hinaus an mehreren Stellen von quantenchemischen “Standardprozeduren” Abstand genommen und alternative Wege beschritten werden. Vor der Diskussion der Ergebnisse in Kap. 5.3 erscheint an dieser Stelle daher eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Rechnungen notwendig. Es erfolgt zunächst eine knappe Übersicht, in der die Motivation für die Auswahl der jeweiligen Verfahren dargelegt wird. In den anschließenden Unterabschnitten wird auf weitere Details eingegangen.

Die Berechnung von vertikalen elektronischen Anregungsenergien erfolgte mit der Verfahrenskombination CASSCF/CASPT2 (siehe Kap.3). Diese Kombination bietet bei einem vertretbaren Aufwand die Möglichkeit, angeregte Zustände mit sehr verschiedenartigem Charakter auf einem hohen und vergleichbaren Niveau zu beschreiben. Eindeterminantenansätze (HF-, DFT-Varianten) eignen sich generell nicht zur Beschreibung höher angeregter Zustände, bzw. können den Multikonfigurationscharakter einiger angeregter Zustände nicht erfassen. Auch Multikonfigurationsansätze mit Beschränkung auf niedrige Anregungsgrade (CIS, SDCl) sind für die Beschreibung ungeeignet, da z.T. Zustände mit Mehrfachanregungscharakter auftreten. Eine Alternative zu dem gewählten Ansatz wäre das EOM-CC-Verfahren [237, 238], von dem bei vergleichbarem Aufwand eine ähnliche Genauigkeit erwartet werden kann. Das MR-CI-Verfahren wäre von seinen prinzipiellen Eigenschaften ebenfalls gut für das Problem geeignet, würde aber einen nicht unwesentlichen Mehraufwand bedeuten.

Für die Berechnung der Molekülgeometrien und Molekülschwingungen einiger der niedrigsten angeregten Zustände wurde zunächst die CASSCF-Methode verwendet. Diese Wahl muss als Kompromisslösung zwischen Qualität und Realisierbarkeit der Rechnungen angesehen werden. Die Berechnung der Hessematrix auf höherem Niveau wird extrem aufwändig. Zum Zweck einer verbesserten Beschreibung der Molekülschwingungen wurden die CASSCF-Kraftfelder in innere Koordinaten transformiert und mit einem SQM-artigen Skalierungsverfahren an experimentellen Daten optimiert. Die Kraftfeldskalierung scheint derzeit die einzige Möglichkeit zu sein, um für ein Molekül von der Größe des PBQ Schwingungsfrequenzen für angeregte Zustände von semiquantitativer Genauigkeit zu erhalten. Unskalierte Frequenzen oder

lineare Skalierungsverfahren sind nicht akkurat genug. Zu Vergleichszwecken wurden Molekülgeometrien und -schwingungen auch mit den *unrestricted* DFT-Methoden UB1LYP [117, 124] und UBLYP [113, 114, 116] berechnet, was jedoch nur in Fällen möglich war, in denen der jeweilige angeregte Zustand der niedrigste elektronische Zustand in seiner IRREP war. Auch diesen Rechnungen wurden Kraftfeldskalierungen angeschlossen. Aus dem Vergleich zwischen den CASSCF- und DFT-Rechnungen ergeben sich neue Erkenntnisse über die Eignung der jeweiligen Verfahren zur Vorhersage der Geometrie und der Schwingungen von angeregten Zuständen.

Die Berechnung vibronischer Intensitäten für den  $1^1B_{3g}$ -Zustand erfolgt mit der HT-Entwicklung des Übergangsmoments (ÜM) (s. Kap.2.7.4) und der Berechnung von FC-Faktoren in harmonischer Näherung (s. Kap.4). Es werden die Normalmoden aus der o.g. Skalierungsprozedur verwendet sowie auf semiempirischem Niveau berechnete Ableitungen des ÜM nach den Normalkoordinaten. Die bestenfalls qualitativen Ergebnisse werden bei der ersten, auf theoretischen Berechnungen basierenden Neuinterpretation des  $1^1B_{3g}$ -Spektrums mit Vorsicht angewandt. Für quantitative Aussagen sind wesentlich genauere und aufwändigere Rechnungen notwendig. Für die Berechnung der vibronischen Spektren der  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände ist das Verfahren ungeeignet, da bei diesen Zuständen von einem Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung ausgegangen werden muss. Diese Zustände müssen offenbar mit quantendynamischen Methoden beschrieben werden. Als erste Vorarbeiten hierzu werden die Berechnungen relevanter Ausschnitte von Potentialflächen vorgestellt (siehe Kap.5.3.6).

### 5.2.1 Berechnung der Grundzustandsgeometrie

Die GZ-Geometrie von PBQ wurde mit den folgenden quantenchemischen Modellen berechnet:

- HF/fc-MP2-Methode mit cc-pVDZ [239] Basissatz
- DFT/B3LYP [119] mit cc-pVDZ- und cc-pVTZ [239]-Basissatz
- DFT/UB1LYP [117, 124] mit cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Basissatz
- DFT/UBLYP [113, 114] mit cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Basissatz
- CASSCF mit ANO-Basissatz (ANO-L).

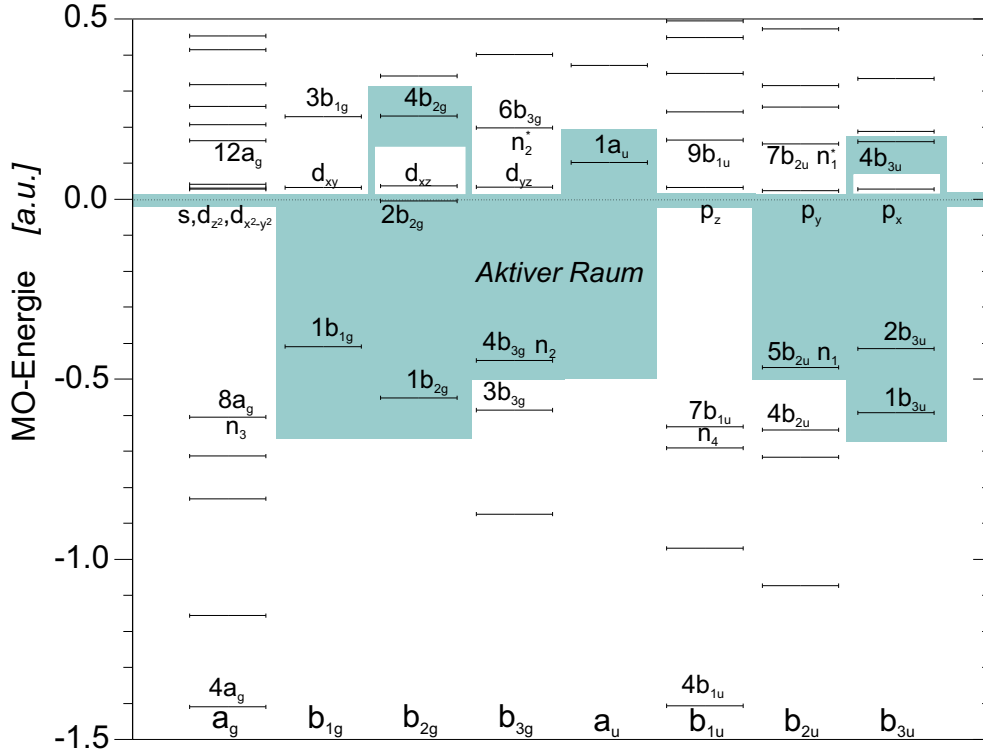
Die MP2- und DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN [240, 33] durchgeführt. Die Verwendung sowohl von hybriden DFT-Methoden (B3LYP und UB1LYP) als auch von reinen Dichtefunktionalen ohne HF-Austauschoperator (UBLYP) und die Verwendung zweier Basissätze (die Kontraktion des cc-pVDZ-Satzes ist  $(9s4p1d/4s1p)/[3s2p1d/2s1p]$ , die des cc-pVTZ-Satzes  $(10s5p2d1f/5s2p1d)/[4s3p2d1f/3s2p1d]$ ) in den DFT-Rechnungen dienten dabei der Abschätzung der Verlässlichkeit dieser Methoden/Basissatz-Kombinationen im Hinblick auf die optimierten Geometrien der angeregten Zustände. Die CASSCF-Rechnung wurde mit MOLCAS 4 [61]

durchgeführt. Die Kontraktion des in der CAS-Rechnung verwendeten ANO-Basisatzes [241] war (14s9p4d3f/8s4p3d)/[4s3p1d/2s1p]. Im weiteren Verlauf wird dies als ANO-L Basis bezeichnet. Eine identische Kontraktion verwendeten Pou-Américo, Merchán, und Ortí (PMO) in ihrer Arbeit über die angeregten Zustände von PBQ [1]. Der in der CAS-Rechnung verwendete aktive Raum (AS) ist in Abb.5.3 dargestellt. Im Rahmen der Untersuchung des Relaxationspfades zwischen vertikaler und adiabatischer Geometrie der  $n\pi^*$ -Zustände auf CASPT2-Niveau in Kap.5.3.4 und Kap.5.3.6 wurde auch eine Teiloptimierung der  $1^1A_g$ -Geometrie auf CASPT2-Niveau durchgeführt.

## 5.2.2 Vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken

Vertikale Anregungsenergien wurden an der cc-pVDZ/fc-MP2-Geometrie (Referenzgeometrie) auf CASSCF/LS-CASPT2- oder MS-CASPT2-Niveau (s. Kap.3.2) berechnet. Um auch die ersten Mitglieder der verschiedenen Rydberg-Serien berechnen zu können, wurde der ANO-L Basissatz mit den diffusen Funktionen von Kaufmann [242] ergänzt, die gemäß (8s8p8d)/[1s1p1d] kontrahiert und im Molekülzentrum lokalisiert wurden. Ähnlich wie bei PMO wurden speziell auf das Molekül angepasste Kontraktionskoeffizienten der Rydbergbasis nach einer Prozedur von Roos *et al.* [94] bestimmt. Hierzu wurde das GENANO-Programm aus dem MOLCAS-Paket verwendet. Für die Mittelungsprozedur wurden statt der vier, von PMO verwendeten, kationischen Zustände  $^2B_{2u}$ ,  $^2B_{3g}$ ,  $^2B_{3u}$  und  $^2B_{1g}$  nur die beiden Zustände  $^2B_{2u}$  und  $^2B_{3g}$  verwendet.

Die Auswahl eines geeigneten AS stellt ein wesentliches Kriterium für die Qualität aber auch den Aufwand von CASSCF/CASPT2-Rechnungen dar. Um eine grobe Übersicht über die auftretenden Konfigurationen und die natürlichen Besetzungszahlen der Orbitale zu erhalten, wurden unter Beschränkung auf Ein- und Zweifachanregungen zunächst MCSCF-Testrechnungen für Zustände in jeder IRREP in einem größeren AS (8-12  $a_g$ , 1-3  $b_{1g}$ , 1-4  $b_{2g}$ , 3-6  $b_{3g}$ , 1  $a_u$ , 7-9  $b_{1u}$ , 4-7  $b_{2u}$ , 1-4  $b_{3u}$ ) durchgeführt. Zusätzlich wurden einige *state averaged* CASSCF-Testrechnungen durchgeführt, die MOs von mutmaßlicher Wichtigkeit enthielten. Die Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass – abgesehen von zwei weiter unten beschriebenen Ausnahmen – ein AS bestehend aus allen Valenz- $\pi$ - und  $\pi^*$ -MOs sowie den  $n$ -Orbitalen  $n_1$  und  $n_2$  (“Standard-AS”, schattierte Fläche in Abb.5.3) ausreichend, aber auch notwendig ist, um alle niedrig liegenden Valenzzustände von PBQ abzubilden. Mit diesem AS wurden auf CASSCF-Niveau für alle Zustände die wesentlichen Anteile an statischer Korrelation erfasst, was notwendig ist, damit die CAS-WFn brauchbare Referenzfunktionen nullter Ordnung für die nachfolgende CASPT2-Prozedur darstellen. Zur Vermeidung von Rydberg-Valenzzmischungen oder von *intruder states* mussten darüber hinaus vereinzelt geringfügige Manipulationen am sekundären Raum vorgenommen werden (s.u.). Die Verwendung eines im Wesentlichen einheitlichen AS in der vorliegenden Arbeit ist recht unterschiedlich zu dem von PMO gewählten Ansatz, in deren Arbeit verschiedene aktive Räume für die unterschiedlichen Valenzzustände verwen-



**Abb. 5.3:** HF-MO-Diagramm und die Wahl des aktiven Raums für die CASSCF-Rechnungen. Die Benennung der Valenz-MOs erfolgt nach Mulliken. Die Rydberg-MOs sind nach dem Ry-AO benannt, das den Hauptbeitrag zu dem MO liefert.

det wurden. Das hier gewählte Vorgehen ist notwendig, um die CASPT2-Energien für die verschiedenen CAS-WFn auf vergleichbarem Niveau zu berechnen (s. Kap. 5.3.4). MOs, die *core*-Elektronen repräsentieren (in Abb. 5.3 nicht gezeigt), wurden als *fro-*zen behandelt, alle anderen besetzten MOs als inaktiv. Einige der niedrigsten angeregten Zustände wurden individuell in einer *single root* CASSCF-Rechnung optimiert, um für die nachfolgende CASPT2-Rechnung eine optimale WF<sup>3</sup> nullter Ordnung zur Verfügung zu stellen. Diese Zustände sind in Tab. 5.10 und Tab. 5.13 mit “†” markiert. Alle übrigen Zustände wurden aus *state averaged* CASSCF-Rechnungen erhalten. Details bezüglich der Wahl des AS und der Anzahl an Zuständen, die in der Rechnung

<sup>3</sup>Im Hinblick auf die CASPT2-Prozedur ist eine *single root* CAS-WF gegenüber einer *state averaged* WF insofern optimal, als bei ihr die Nichtberücksichtigung des  $f'_{ia}$ -Blocks (s. Bemerkung über  $f'_{ia}$  in Kap. 3.2.1) keine Näherung darstellt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen traten bei Verwendung von *single root* WFn auch weniger Probleme durch *intruder states* auf. Bei den höher angeregten Zuständen einer IRREP tritt bei *single root*-optimierten WFn jedoch häufig das Problem auf, dass sie (über MO-Rotationen) merklichen Charakter der niedrigeren Zustände annehmen. Die Zustände sind dann nicht mehr orthogonal zueinander. Größere Abweichungen von der Orthogonalität implizieren physikalisch unsinnige Ergebnisse, weshalb bei höher angeregten Zuständen zumeist von *single root*-Optimierung Abstand genommen wird.



für den jeweiligen angeregten Zustand verwendet wurden, sind in Tab.5.1 aufgelistet. Um die Anregungsenergie als Differenz aus zwei qualitativ vergleichbaren CASPT2-Rechnungen zu erhalten, wurde für jeden unterschiedlichen aktiven oder sekundären Raum eine eigene Referenzrechnung für den Grundzustand durchgeführt.

Ausnahmen von dem oben beschriebenen Standard-AS waren für die Zustände  $3^1B_{2g}$  und  $3^3B_{2g}$  notwendig. Diese Zustände werden von Anregungen aus  $n_3(8a_g)$  und  $n_4(7b_{1u})$  dominiert, so dass diese Orbitale konsequenterweise in den AS mit aufgenommen werden müssen. Für die Berechnung der Rydbergzustände wurden die zusätzlichen relevanten Rydberg-Orbitale in den AS mit aufgenommen (in Abb.5.3 werden die Ry-MOs als  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  bezeichnet). Alle natürlichen Orbitale mit Besetzungszahlen, die um mehr als 0.03 von Zwei oder Null abwichen, wurden in den AS mit aufgenommen. Der Wert liegt damit in einer Größenordnung, die allgemein hin als akzeptabel angesehen wird. In einer Studie über die elektronisch angeregten Zustände von Biphenyl wurde von Rubio *et al.* [76] eine maximal tolerierbare Abweichung von 0.05 erwähnt. Von Roos wurde ein Wert von 0.02 als eine sichere Wahl genannt [75].

Um physikalisch unsinnige Valenz-Rydberg-Mischungen für die Valenzzustände zu vermeiden wurde eine von Roos und Mitarbeitern vorgeschlagene Prozedur angewandt [94, 243, 244]: Eine *state averaged* CASSCF-Rechnung mit einem AS, der alle relevanten HFSCF-optimierten Rydberg-Orbitale (RO) enthält, wird für so viele Zustände gelöst wie notwendig sind, um alle potentiell störenden Zustände abzubilden. Die aus dieser Rechnung hervorgehenden neuen RO können in nachfolgenden Berechnungen der Valenzzustände gelöscht (*deleted*-Option in RASSCF [244], vgl. Fußnote auf S.62.) werden. Details für die jeweiligen angeregten Zustände sind in Tab.5.1 zusammengefasst. Im Fall von  $^1B_{1u}$  müssen die aus dieser Prozedur gewonnenen Ergebnisse mit Skepsis betrachtet werden, da aus dem Experiment Hinweise auf eine echte Rydberg-Valenzmischung [198] vorliegen. Aus diesem Grund wurden die  $^1B_{1u}$ -Zustände mit der *Multistate* CASPT2-Methode gesondert untersucht. Die Rechnungen wurden mit einer Testversion des MS-CASPT2-Programms [245] durchgeführt. Hierzu wurde von einer *state averaged* CASSCF-Rechnung (6 Zustände) im Raum 04121204 (Notation wie in Tab.5.1) ausgegangen, von der die ersten fünf Zustände für die MS-CASPT2-Rechnung mit einem *level shift* (LS) von 0.0 bis 0.3 a.u. herangezogen wurde.

Zur Berücksichtigung dynamischer Korrelation wurde die CASPT2 Methode (s. Kap.3.2) verwendet. Im Gegensatz zu PMO, die *intruder state* Problemen durch eine individuelle Wahl des AS begegneten, wurde in der vorliegenden Arbeit von der LS-CASPT2-Methode (Kap.3.2.3) Gebrauch gemacht. Zusätzliche Orbitale wurden nur dann in den AS mit aufgenommen, wenn sich die *intruder states* nicht durch einen LS beseitigen ließen. In Testrechnungen wurde der LS in Bereich von 0.0 bis 0.4 (vereinzelt auch bis 0.5) Hartree in Schritten von 0.1 a.u. variiert. Für die meisten Zustände erwies sich ein LS von 0.3 a.u. als geeignet, um *intruder states* zu vermeiden und ein vergleichbares Referenzgewicht der Zustände und ihrer GZ-Referenzrechnung in der CASPT2-Expansion zu gewährleisten. Die Referenzgewichte für die jeweiligen Zu-

**Tab. 5.1:** Wahl des aktiven Raums in der CASSCF-Prozedur für die Berechnung verschiedener vertikaler Anregungen.

elektronischer Zustand	aktiver Raum <sup>a</sup>	$N_{\text{el}}^b$	$N_{\text{Zustände}}^c$
$1^{(1,3)}\text{B}_{1\text{g}}, 1^{(1,3)}\text{A}_{\text{u}}, 1^{(1,3)}\text{B}_{1\text{u}}, 1^{(1,3)}\text{B}_{3\text{g}}$	13121213	16	1
$[2, 3, 5, 6]^1\text{A}_{\text{g}}$	03111103	12	5
$[4, 7, 8]^1\text{A}_{\text{g}}$	04121204	12	8
$[2, 3]^1\text{B}_{1\text{g}}$	03111103	12	3
$[4, 5, 6]^1\text{B}_{1\text{g}}$	14111104	12	6
$1^1\text{B}_{2\text{g}}$	03111103	12	1
$2^1\text{B}_{2\text{g}}$	03111103	12	2
$3^1\text{B}_{2\text{g}}$	13111113	16	3
$4^1\text{B}_{2\text{g}}$	13211123	16	5
$[2, 5]^1\text{B}_{3\text{g}}$	03111103	12	3
$[3, 4]^1\text{B}_{3\text{g}}$	14111113	12	6
$[6, 7]^1\text{B}_{3\text{g}}$	33111103	12	6
$[2, 3]^1\text{A}_{\text{u}}$	03121203	12	3
$[4, 5]^1\text{A}_{\text{u}}$	04111104	12	6
$[3, 5]^1\text{B}_{1\text{u}}$	04121204	12	6
$[2, 4]^1\text{B}_{1\text{u}}$	03111103	12	3
$[1, 3]^1\text{B}_{2\text{u}}$	13111114	12	5
$[2, 4]^1\text{B}_{2\text{u}}$	03111103	12	2
$[5, 6]^1\text{B}_{2\text{u}}$	33211103	12	6
$[1, 2]^1\text{B}_{3\text{u}}$	03121203	12	2
$[3, 4, 5]^1\text{B}_{3\text{u}}$	12211203	12	5
$[1, 3]^3\text{A}_{\text{g}}$	03111103	12	4
$[2, 4]^3\text{A}_{\text{g}}$	04121204	12	6
$[2, 3]^3\text{B}_{1\text{g}}$	03111103	12	4
$[4, 5]^3\text{B}_{1\text{g}}$	14111104	12	7
$[1, 2, 3]^3\text{B}_{2\text{g}}$	13111113	16	3
$2^3\text{B}_{3\text{g}}$	03111103	12	3
$[3, 4]^3\text{B}_{3\text{g}}$	33111113	12	4
$[2, 3, 4]^3\text{A}_{\text{u}}$	03121203	12	4
$5^3\text{A}_{\text{u}}$	04111104	12	6
$[2, 3, 4]^3\text{B}_{1\text{u}}$	03111103	12	4
$5^3\text{B}_{1\text{u}}$	03121303	12	7
$[1, 3]^3\text{B}_{2\text{u}}$	03111103	12	2
$[2, 4]^3\text{B}_{2\text{u}}$	13111104	12	2
$[1, 2]^3\text{B}_{3\text{u}}$	03121203	12	2
$3^3\text{B}_{3\text{u}}$	13211203	12	5

<sup>a</sup> Anzahl von aktiven Orbitalen in den Symmetrieklassen  $a_{\text{g}}, b_{2\text{g}}, b_{1\text{g}}, b_{3\text{g}}, a_{\text{u}}, b_{2\text{u}}, b_{1\text{u}},$  und  $b_{3\text{u}}$ . Eine Unterstreichung zeigt die Löschung eines Ry-MOs in der jeweiligen Symmetrie an.

<sup>b</sup> Anzahl der aktiven Elektronen.

<sup>c</sup> Anzahl der Zustände in der *state averaged* CASSCF-Rechnung.

stände sind in der Spalte “Ref.W.” der Tabellen 5.10 und 5.13 aufgeführt. Für  $3^1B_{1g}$  und  $4^3A_u$  wurde ein LS von 0.4 a.u. gewählt.

Um die Beschreibung einiger spektroskopisch besonders interessanter Zustände ( $1^{(1,3)}A_u$ ,  $1^{(1,3)}B_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}B_{3g}$  und  $1^{(1,3)}B_{1u}$ ) weiter zu verbessern wurden darüber hinaus CASSCF/CASPT2-Rechnungen in einem größeren AS durchgeführt. Dieser umfasste alle Valenz- $\pi$ - und  $\pi^*$ -MOs, die vier  $n$ -Orbitale  $n_1$ – $n_4$  sowie zwei  $n^*$ -MOs von  $b_{3g}$ - und  $b_{2u}$ -Symmetrie (s. Abb.5.3). Diese sehr aufwändigen Rechnungen (14 MOs und 16 Elektronen im AS) erschienen notwendig angesichts der sehr kleinen Energiedifferenzen zwischen den  $n\pi^*$ -Zuständen und der möglichen Unzulänglichkeit der CASPT2-Methode. Für den Erhalt qualitativ richtiger Ergebnisse stellte sich dieses Vorgehen im Nachhinein als nicht notwendig heraus.

Übergangsdipolmomente ( $\ddot{M}$ ) zwischen GZ und angeregten Zuständen wurden auf CASSCF-Niveau mit dem RASSI-Programm [61] berechnet. Oszillatorstärken wurden aus CASSCF-Übergangsmomenten und den auf CASPT2-Niveau berechneten, vertikalen Anregungsenergien mit der Dipollängenformel berechnet.

Zum Vergleich wurden auch vertikale Anregungsenergien und Oszillatorstärken der Valenzzustände an der Referenzgeometrie mit der RI-DFT-SCI-Methode [133,246] unter Verwendung des B3LYP-Funktional und eines TZP Basissatzes berechnet. Darüber hinaus wurden auch CNDO/S-MRCI-Rechnungen [247, 248] mit bis zu Vierfachanregungen durchgeführt. Hierbei wurde der Referenzraum durch die 300 niederenergetischsten Referenzkonfigurationen aufgespannt. Die jeweiligen Referenzzustände wurden durch 300 weitere, störungstheoretisch nach der  $A_k$ -Prozedur [249] selektierte Konfigurationen ergänzt. Im erweiterten Konfigurationsraum wurde eine explizite Diagonalisierung der CI-Matrix vorgenommen. Für die Berechnung der Zweielektronenintegrale wurde die Pariser-Parr-Approximation [250] verwendet. Für die niedrigsten angeregten Zustände einer IRREP wurden Anregungsenergien zudem auf DFT-UB1LYP Niveau mit cc-pVDZ und cc-pVTZ Basis berechnet.

### 5.2.3 Geometrieoptimierung der angeregten Zustände und adiabatische Anregungsenergien

Die Geometrien der Singulett- und Triplettzustände  $^{(1,3)}A_u$ ,  $^{(1,3)}B_{1g}$ ,  $^{(1,3)}B_{3g}$  und  $^{(1,3)}B_{1u}$  wurden mit MOLCAS 4 auf CASSCF-Niveau mit dem ANO-L Basissatz ohne Rydberg-AOs optimiert. Bei den CASSCF-Optimierungen wurde der Standard-AS aus Kap.5.2.2 verwendet (s. Abb.5.3). MOs, die in der Berechnung der vertikalen Anregungsenergie als frozen deklariert worden waren, mussten in den inaktiven Raum verschoben werden. Unter  $D_{2h}$ -Symmetriestriktion wiesen  $1^1B_{1u}$  und  $1^1B_{3g}$  imaginäre Frequenzen auf. Unter Lockerung der Symmetriestriktion auf  $C_{2v}$  wurden daraus stabile Spezies  $2^1B_2$  bzw.  $1^1B_2$  erhalten.



Die linearen Relaxationspfade auf den  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Potentialflächen zwischen der vertikalen CASSCF-Geometrie und den relaxierten Strukturen wurden mit der CASPT2-Methode untersucht (Ergebnisse s. Kap.5.3.4 und Kap.5.3.6). Durch quadratische Kurvenanpassung konnten hieraus auf CASPT2(CAS(12,10))-Niveau teilloptimierte Geometrien der Zustände erhalten werden.

Zu Vergleichszwecken wurden darüber hinaus mit GAUSSIAN98 DFT-UB1LYP- und UBLYP-Geometrieoptimierungen mit den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ durchgeführt. Die Optimierung gelingt für den jeweils niedrigsten (angeregten) Zustand einer IRREP, indem – entgegen dem Aufbauprinzip – eine konstante Besetzungszahl der MOs in den verschiedenen IRREPS entsprechend der Elektronenkonfiguration des angeregten Zustands erzwungen wird. Hybride DFT-Verfahren wie B3LYP oder B1LYP haben sich in der Vergangenheit als Standardmethoden zur Berechnung akkurater Molekülgeometrien von Grundzuständen etabliert [251, 138, 252]. Für die Geometrien von angeregten Zuständen liegen dagegen nur wenige Erkenntnisse über die Qualität dieser Methoden vor. In der vorliegenden Arbeit wurde bewusst auch das BLYP-Funktional verwendet, in dem *keine* HF-Austauschwechselwirkung enthalten ist. In einer früheren Arbeit wurde von einer Überbetonung des biradikaloiden Charakters bei der Verwendung von Funktionalen mit HF-Austauschwechselwirkung [253] berichtet.

Adiabatische Anregungsenergien auf CASSCF-Niveau wurden direkt aus der Geometrieoptimierung erhalten, d.h. ohne Einschluss der Rydbergbasis. Dabei wurde als Grundzustandsenergie die CASSCF-Energie an der Referenzgeometrie verwendet. Adiabatische CASPT2-Anregungsenergien wurden für die acht oben erwähnten Zustände an den CASSCF-optimierten Geometrien bzw. der Referenzgeometrie berechnet. Dabei wurde der ANO-L Basissatz mit der Rydbergbasis erweitert, die bereits für die vertikalen Anregungsenergien (Kap.5.2.2) verwendet worden war. Weiterhin wurden adiabatische Anregungsenergien als Energiedifferenz zwischen dem auf UB1LYP(DFT)/cc-pVTZ-Niveau geometrieoptimierten Grund- und angeregten Zustand berechnet. Darüber hinaus wurden “adiabatische” Anregungsenergien mit der DFT-CI-Methode (B3LYP-Funktional/TZP-Basissatz) an CASSCF- bzw. Referenzgeometrie berechnet.

#### 5.2.4 Normalmodenanalyse der angeregten Zustände

Kartesische Kraftfelder wurden auf CASSCF/ANO-L-Niveau mit dem MCLR-Programm aus dem MOLCAS-Paket berechnet. Kraftfelder auf den DFT-Niveaus UB1LYP und UBLYP sowie unvollständig auch ROB1LYP wurden unter Verwendung der Basissätze cc-pVDZ und cc-pVTZ mit GAUSSIAN98 berechnet. Für alle DFT-Rechnungen wurde eine Quadratur mit hoher Gitterdichte (Option INTEGRAL(GRID=ULTRAFINE) in G98) verwendet. Mit UNRAVEL [34] wurde eine Transformation in innere Koordinaten vollzogen und eine Kraftfeldskalierung durch-

geführt. Bevor weitere Details dieser Prozedur gezeigt werden, sollen zunächst die Beweggründe für dieses Vorgehen dargelegt werden.

Die aus der CASSCF-Rechnung erhaltenen Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände sind als Basis für eine Neuinterpretation der vibronischen Spektren nicht genau genug, so dass eine Skalierungsprozedur (s. Kap.3.4) notwendig erscheint. Die Auswahl einer geeigneten Skalierungsprozedur muss mit Bedacht vorgenommen werden: Im Gegensatz zu den zahlreichen Studien über die Genauigkeit theoretischer Schwingungsfrequenzen an molekularen Grundzuständen sind bisher vergleichsweise wenige Studien von Molekülen im angeregten Zustand vorhanden<sup>4</sup>. Lineare Skalierungsverfahren kommen zur Verbesserung der Frequenzen aus mehreren Gründen nicht in Betracht. Zum Ersten ergeben sich generell nur geringfügige Verbesserungen. Zum Zweiten sind diese Verfahren wenig spezifisch und können vereinzelt durchaus auch eine signifikante Verschlechterung der berechneten Schwingungsfrequenzen bewirken. So ist insbesondere bei RHF-Rechnungen an Molekülen mit konjugierten Einfach- und Doppelbindungen das Phänomen der  $\sigma$ - $\pi$ -Additivität für Fehler bei der Beschreibung von Doppelbindungen und der  $\sigma$ - $\pi$ -Kompensation für Fehler bei der Beschreibung von Einfachbindungen bekannt [259, 136], d.h. die Kraftkonstanten der Doppelbindungen werden auf HF-Niveau i.d.R. beträchtlich überschätzt ( $\sigma$ - $\pi$ -Additivität), wohingegen die Kraftkonstanten der Einfachbindungen aufgrund eines Kompensationseffektes gut beschrieben werden. Mit einer globalen Skalierungsprozedur kann keine Verbesserung der Balance zwischen der Beschreibung von Einfach- und Doppelbindungen erreicht werden. Zum Dritten existieren nach Kenntnis des Autors für die gewählte Kombination aus CASSCF-Verfahren und ANO-L-Basisatz keine linearen Skalierungsfaktoren. Selbst wenn solche Faktoren vorliegen würden, wäre ihre Brauchbarkeit fragwürdig, da die mit CASSCF ermittelten Kraftfelder vermutlich eine merkliche Abhängigkeit vom gewählten aktiven Raum aufweisen. Dies führt zu dem Schluss, dass mit CASSCF-Kraftfeldern generell keine lineare Frequenzskalierung durchgeführt werden sollte.

Es muss somit auf die aufwändigeren Kraftfeldskalierungen zurückgegriffen werden. Auch hierfür sind dem Autor für die gewählte Verfahrenskombination CASSCF-/ANO-L keine Skalierungsfaktoren bekannt. Sie mussten in der Arbeit durch Anpassung an experimentelle Daten gefunden werden. Eine naheliegende Vorgehensweise zur Kraftfeldskalierung der angeregten Zustände wäre die Anpassung an experimentelle Schwingungsfrequenzen aus hochaufgelösten vibronischen Spektren. Allerdings sind nur einige wenige Schwingungsfrequenzen in angeregten Zuständen zugeordnet worden (s. Tab. 5.19). Darüber hinaus kann für die Mehrzahl dieser Schwingungen die Zuordnung nicht als sicher angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit wird daher ein anderer Ansatz verfolgt. Dazu wird die folgende Annahme gemacht:

---

<sup>4</sup>Lineare Frequenzskalierungen von *ab initio* CIS-Rechnungen werden in einigen Artikeln beschrieben, z.B. [254, 255, 256]. Kato [257] und Swiderik *et al.* [258] berichten über Kraftfeldskalierungen von CASSCF- oder anderen *ab initio*-WFn in inneren Koordinaten.

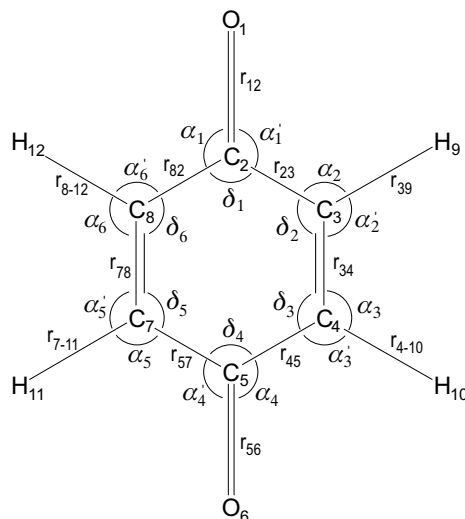
*Die in inneren Koordinaten formulierten CASSCF-Kraftfelder der verschiedenen elektronischen Zustände besitzen einheitliche systematische Abweichungen von den exakten Kraftfeldern, wenn für die CASSCF-Rechnungen ein einheitlicher Basissatz und ein einheitlicher aktiver Raum gewählt wird.*

Die einschränkende Nebenbedingung ist notwendig, denn die Annahme setzt eine vergleichbare Qualität der genäherten Wellenfunktionen für die verschiedenen elektronischen Zustände voraus. Auch versteht es sich von selbst, dass die betrachteten elektronischen Zustände untereinander eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen müssen. Unter der Gültigkeit dieser Hypothese können für den GZ und für alle angeregten Zustände dieselben Skalierungsfaktoren verwendet werden. Diese Faktoren werden durch Anpassung des Grundzustandskraftfeldes an die zum größten Teil gesicherten Zuordnungen der Grundzustandsfrequenzen [236, 235, 260] ermittelt. Die generelle Möglichkeit für eine solche Prozedur wurde in der Literatur [258] bereits erwähnt. Nach Kenntnis des Autors wurden bisher jedoch noch niemals molekülspezifisch optimierte Faktoren zur Skalierung der MCSCF-Kraftfelder von angeregten Zuständen verwendet. Von Gregory und Kidd [261] wurden lediglich auf HF/4-31G-Niveau berechnete Skalierungsfaktoren des GZ-Kraftfelds von Formaldehyd auf die Kraftfelder der ersten angeregten  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände übertragen. Die Transferierbarkeit der Skalierungsfaktoren zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen wurde hierbei als “nicht sehr gut” [140] bezeichnet. Angesichts des niedrigen Niveaus der Elektronenstrukturrechnung sind die Probleme bei der gleichmäßigen Beschreibung unterschiedlicher elektronischer Zustände verständlich. Nichtsdestotrotz erwies sich der Ansatz als wertvoll zur Auflösung von (groben) Fehlzuordnungen experimenteller Signale. Bei Verwendung von Mehrdeterminanten-WFn und Basissätzen mit Polarisationsfunktionen kann eine gleichmäßigere Beschreibung verschiedener Zustände und somit eine verlässlichere Vorhersage von Schwingungen in angeregten Zuständen erwartet werden.

Unter Berücksichtigung auch anderer korrelierter Methoden (UBLYP, UB1LYP) wird die Methode des Transfers von Grundzustandsskalierungsfaktoren auf die Kraftfelder der angeregten Zustände im Folgenden näher untersucht. Unter Annahme der Gültigkeit der o.g. Hypothese könnten die DFT-Methoden in Kombination mit einer Skalierungsprozedur als eine preiswerte Möglichkeit zur akkuraten Berechnung von Kraftfeldern angeregter Zustände herangezogen werden.

Die kartesischen Kraftfelder wurden zunächst in innere Koordinaten transformiert. Die gewählten nichtredundanten inneren Koordinaten sind in Abb. 5.4 dargestellt und in Tab. 5.2 im Detail angegeben. Ihre Auswahl folgt den Vorschlägen von Pulay *et al.* [140] und ist – abgesehen von der unterschiedlichen Nummerierung – identisch mit der Koordinatenwahl in den Arbeiten von Liu *et al.* [235] sowie von Nonella und Tavan [259]. Die Schwingungsfrequenzen wurden nach Wilsons FG-Methode [35] berechnet. Das innere Kraftfeld des GZ wurde anhand experimenteller Schwingungsfrequenzen durch den in Kap. 3.4 beschriebenen SQM-Ansatz optimiert. Auf Intensitätsinformation wurde verzichtet, da ein Vergleich der Daten aus zahlreichen differierenden Messungen, die sich sowohl in Methodik als auch im Aggregatzustand der

Probe unterschieden, schwierig erschien. Da die skalierten Frequenzen während der Optimierung ihre Reihenfolge ändern können, wurde zur Aufrechterhaltung der korrekten Zuordnung zwischen theoretischen und experimentellen Frequenzen als weitere *a priori* Information die Symmetrieklasse der Moden verwendet. Zur Festlegung der



**Abb. 5.4:** Nichtredundante innere Koordinaten von PBQ

Anzahl und der Art der Skalierungsfaktoren werden üblicherweise die inneren Bewegungen eines Moleküls entsprechend ihrem Charakter in verschiedene Kategorien eingeteilt. Die inneren Koordinaten von PBQ lassen sich in zehn Kategorien unterteilen: die CO-, CH-, C-C- und C=C-Streckbewegung (str), die CO- und CH-Deformation (def), die CO- und CH-Schaukelbewegung (wag), die Ring *in-plane* Deformation (Rip) und die Ring *out-of-plane* Torsionsbewegung des Ringes (Rop). Für jede dieser Bewegungsformen wurde ein optimaler Skalierungsfaktor durch Anpassung an die experimentellen GZ-Frequenzen bestimmt, die in Tab. 5.19 auf S.247 in fetten Buchstaben gedruckt sind. Die einzige Ausnahme hiervon wurde für Mode  $\nu_{11}(\text{b}_{3g})$  gemacht, für die entsprechend dem Vorschlag von Yakamita [260] ein theoretischer statt eines experimentellen Wertes verwendet wurde. Tab.5.3 enthält die optimierten Skalierungsfaktoren für die verschiedenen quantenchemischen Methoden. Die Ergebnisse dieser Skalierung können direkt mit zwei vorangegangenen Arbeiten [235, 260] verglichen werden, die sich ebenfalls mit der Kraftfeldskalierung des GZ von PBQ beschäftigten und bei denen ein 10-Parameter-Fit durchgeführt wurde. Die CASSCF-Faktoren zeigen dieselben Tendenzen wie die aus der UNO-CAS-Methode erhaltenen Faktoren in der Arbeit von Liu *et al.* [235] (z.B.  $s > 1$  für CO-wag), weisen aber z.T. beträchtliche Unterschiede in einigen Werten auf (z.B.  $s = 0.623$  in [235] für die Ringtorsion (Rop) verglichen mit 0.8773 in dieser Arbeit). Die Skalierungsfaktoren für MP2- und DFT-Kraftfelder liegen im Vergleich zu CASSCF näher bei Eins. Dies gilt insbesondere für die BLYP-Ergebnisse. Ein Vergleich zwischen theoretischer und experimenteller Molekülgeometrie zeigt jedoch, dass die scheinbar hohe Genauigkeit

**Tab. 5.2:** Wahl der nichtredundanten inneren Koordinaten zur Kraftfeldskalierung (siehe auch Abb. 5.4). Wie üblich wird die Streckkoordinate zwischen zwei Atomen  $x$  und  $y$  mit  $r_{xy}$  abgekürzt.  $\alpha$  und  $\delta$  geben *in-plane* Deformationen an.  $\tau$  steht für *out-of-plane* Torsionen.

int. Koord.	Definition	Beschreibung
<i>in-plane</i> Koordinaten		
$q_1, q_2 \dots q_6$	$r_{23}, r_{34}, r_{45}, r_{57}, r_{78}, r_{82}$	CC str
$q_7, q_8 \dots q_{10}$	$r_{39}, r_{4,10}, r_{7,11}, r_{8,12}$	CH str
$q_{11}, q_{12}$	$r_{12}, r_{56}$	CO str
$q_{13}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_2 - \alpha'_2)$	CH def
$q_{14}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_3 - \alpha'_3)$	CH def
$q_{15}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_5 - \alpha'_5)$	CH def
$q_{16}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_6 - \alpha'_6)$	CH def
$q_{17}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 - \alpha'_1)$	CO def
$q_{18}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_4 - \alpha'_4)$	CO def
$q_{19}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\delta_2 - \delta_3 + \delta_4 - \delta_5 + \delta_6 - \delta_1)$	Ring def
$q_{20}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}(-\delta_2 - \delta_3 + 2\delta_4 - \delta_5 - \delta_6 + 2\delta_1)$	Ring def
$q_{21}$	$\frac{1}{2}(\delta_2 - \delta_3 + \delta_5 - \delta_6)$	Ring def
<i>out-of-plane</i> Koordinaten		
$q_{22}$	$\tau_{H9-C2-C3-C4}$	CH wag
$q_{23}$	$\tau_{H10-C3-C4-C5}$	CH wag
$q_{24}$	$\tau_{H11-C5-C7-C8}$	CH wag
$q_{25}$	$\tau_{H12-C7-C8-C2}$	CH wag
$q_{26}$	$\tau_{O1-C8-C2-C3}$	CO wag
$q_{27}$	$\tau_{O6-C4-C5-C7}$	CO wag
$q_{28}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(-\tau_{C2-C3-C4-C5} + \tau_{C3-C4-C5-C7} - \tau_{C4-C5-C7-C8} + \tau_{C5-C7-C8-C2} - \tau_{C7-C8-C2-C3} + \tau_{C8-C2-C3-C4})$	Ring, Sessel
$q_{29}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2\tau_{C2-C3-C4-C5} - \tau_{C3-C4-C5-C7} - \tau_{C4-C5-C7-C8} + 2\tau_{C5-C7-C8-C2} - \tau_{C7-C8-C2-C3} - \tau_{C8-C2-C3-C4})$	Ring, Twist-Boot
$q_{30}$	$\frac{1}{2}(\tau_{C3-C4-C5-C7} - \tau_{C4-C5-C7-C8} + \tau_{C7-C8-C2-C3} - \tau_{C8-C2-C3-C4})$	Ring, Boot

des unskalierten BLYP-Kraftfeldes auf einem Kompensationseffekt beruht; die GZ-Bindungslängen werden mit der BLYP-Methode generell überschätzt [262] (siehe auch Tab.5.9). Dies führt zu einer Absenkung der Kraftkonstanten, die aufgrund der allgemeinen Überschätzung der Bindungsstärken in BLYP ansonsten ebenfalls überschätzt würden [137]. Die Annahme eines zufälligen Kompensationseffekts bei UBLYP/cc-pVDZ wird weiter durch die Tatsache erhärtet, dass mit zunehmender Größe des Basissatzes (cc-pVTZ) ein Anstieg der mittleren quadratischen Abweichung (RMS, siehe Tab.5.3) von den experimentellen Schwingungsfrequenzen gefunden wird.

**Tab. 5.3:** Optimierte Skalierungsfaktoren aus dem 10-Parameter-Fit für das  $1^1A_g$ -Kraftfeld aus CASSCF-, MP2-, UB1LYP- und UBLYP-Rechnungen.

	Skalierungsfaktor $s_i$ für Methode						UNO-CAS <sup>a</sup> 4-21G
innere Koordinate	CASSCF ANO-L	MP2 cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVTZ	UBLYP cc-pVTZ	
<i>in-plane</i> Koordinaten							
CO–str	0.8176	0.9392	0.8704	1.0111	0.8921	1.0450	0.817
C–C–str	0.8534	0.9435	0.9592	1.0532	0.9802	1.0733	0.951
C=C–str	0.8852	0.9150	0.8948	1.0051	0.9111	1.0135	0.937
CH–str	0.8325	0.8922	0.9093	0.9701	0.9137	0.9703	0.837
Rip	0.8466	1.0243	0.9822	1.0562	0.9565	1.0216	0.840
CO–def	0.8414	1.0337	0.9902	1.0844	0.9692	1.0651	0.886
CH–def	0.8305	0.9973	0.9974	1.0696	0.9548	1.0198	0.790
<i>out-of-plane</i> Koordinaten							
CO–wag	1.0122	1.0152	0.9133	0.9727	0.9135	0.9777	1.160
CH–wag	0.9674	0.9807	0.9165	0.9921	0.9067	0.9909	0.829
Rop	0.8773	1.0534	0.9274	1.0224	0.9262	1.0282	0.623
$\frac{\text{RMS}(\text{exp.}-\text{theor.})}{[\text{cm}^{-1}]}$	9.39	8.58	7.08	7.17	6.91	8.55	14.83

<sup>a</sup> Literaturwerte aus [235].

Da i.A. eine gute Transferierbarkeit von Skalierungsfaktoren für innere Koordinaten beobachtet wird, sollten sich die Faktoren aus Tab.5.3 auch zur Beschreibung der GZ-Kraftfelder anderer chemischer Verbindungen eignen, die mit PBQ chemisch verwandt sind. Die Faktoren für die Rechnungen mit cc-pVDZ Basissatz weisen eine hohe Ähnlichkeit zu den Skalierungsfaktoren aus BLYP- und B3LYP-Rechnungen mit 6-31G\* Basissatz [137] auf. Eine größere Abweichung ( $\approx 0.06$ ) tritt lediglich bei CH-def auf, was angesichts der im 6-31G\* Basissatz gegenüber cc-pVDZ fehlenden Polarisationsfunktionen am H-Atom einsichtig ist.

Für die Übertragung auf die angeregten Zustände sind die zehn Skalierungsfaktoren jedoch keine gute Wahl; in verschiedenen, elektronisch angeregten Zuständen weisen die jeweiligen Bindungen signifikante Unterschiede in ihrem Charakter auf und vertauschen z.T. sogar ihren Charakter gegenüber dem GZ. In den  $n\pi^*$ -Zuständen geht mit zunehmender Aromatizität des Ringes eine Angleichung der C-C- und C=C-Bindungen einher. Im  $1^1B_{1u}$ -Zustand geht nach den vorliegenden Ergebnissen eine



C=C-Bindung in eine C-C-Bindung über und umgekehrt. Die statische Verzerrung von  $1^1\text{B}_{1u}$  aus  $D_{2h}$ -Symmetrie erschwert darüber hinaus die Kategorisierung der Ring-*in-plane*- und der CO-Deformation. Angesichts dieser Beobachtungen erschien ein gemittelter Skalierungsfaktor für C-C- und C=C-str sowie für Rip- und CO-def als die beste Wahl. Somit wurden acht Skalierungsfaktoren für die folgenden inneren Bewegungen am molekularen Grundzustand optimiert: Je ein Skalierungsfaktor wurde verwendet: *i.*) für CO-str, *ii.*) für CH-str, *iii.*) für CH-def, *iv.*) für CO-wag, *v.*) für CH-wag sowie *vi.*) für die *out-of-plane* Torsionsbewegung des Ringes. Für die C-C- und die C=C-Streckbewegung wurde ein gemeinsamer Skalierungsfaktor *vii.*) gewählt. Ebenso wurde für die *ring-in-plane* Deformation und die CO-Deformation ein gemeinsamer Skalierungsfaktor *viii.*) gewählt. Die Optimierung der acht Faktoren erfolgte in analoger Weise wie beim oben erwähnten 10-Parameter-Fit an den experimentellen Frequenzen des Grundzustandes. Tab. 5.4 enthält die optimierten Skalierungsfaktoren  $s_i$  des 8-Parameter-Fits für die verschiedenen Methoden.

**Tab. 5.4:** Optimierte Skalierungsfaktoren aus dem 8-Parameter-Fit für das  $1^1\text{A}_g$ -Kraftfeld aus CASSCF-, MP2-, UB1LYP- und UBLYP-Rechnungen.

innere Koordinate	Skalierungsfaktor $s_i$ für Methode					
	CASSCF ANO-L	MP2 cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVTZ	UBLYP cc-pVTZ
<i>in-plane</i> Koordinaten						
CC-str	0.8743	0.9347	0.9130	1.0212	0.9312	1.0429
Rip+CO-def	0.8349	1.0152	1.0093	1.0815	0.9847	1.0501
CH-str	0.8325	0.8922	0.9092	0.9701	0.9136	0.9702
CH-def	0.8271	0.9943	1.0057	0.1076	0.9638	1.0262
CO-str	0.8183	0.9403	0.8674	0.1005	0.8873	1.0256
<i>out-of-plane</i> Koordinaten						
Rop	0.8715	1.0534	0.9274	0.1022	0.9262	1.0282
CO-wag	1.0128	1.0152	0.9133	0.9727	0.9135	0.9777
CH-wag	0.9671	0.9807	0.9165	0.9921	0.9067	0.9909
$\frac{\text{RMS}(\text{exp.}-\text{theor.})}{[\text{cm}^{-1}]}$	9.69	8.88	8.84	8.05	8.87	9.41

Durch die Verringerung der Anzahl von Skalierungsfaktoren vergrößert sich im Vergleich zu Tab. 5.3 erwartungsgemäß die mittlere quadratische Abweichung zu den experimentellen Frequenzen. Die DFT-Methoden sind stärker von der Reduktion der Anzahl der Skalierungsfaktoren betroffen als die CASSCF- und die MP2-Methode. Die Faktoren aus Tab. 5.4 wurden ohne weitere Modifikationen zur Skalierung der Kraftfelder der angeregten Zustände herangezogen. Die skalierten, internen Kraftkonstanten  $F'_{ij}$  wurden für alle elektronischen Zustände aus den unskalierten Kraftkonstanten  $F_{ij}$  erhalten durch

$$F'_{ij} = \sqrt{s_i s_j} F_{ij} \quad . \quad (5.1)$$

Für mehrere wichtige Normalmoden (Tab.5.21, Tab.5.22) wurde darüber hinaus die Energieverteilung in die inneren Freiheitsgrade (*potential energy distribution*, PED)



berechnet, wozu die Methode von Morino und Kuchitsu [147,263] herangezogen wurde

$$PED_{ij} = 100 \cdot \frac{F'_{ii} L_{ij}^2}{\sum_i F'_{ii} L_{ij}^2} \quad (5.2)$$

Hierin ist  $i$  der Index für die innere Koordinate und  $j$  der Index der Normalmode.

Durch den Vergleich der skalierten Frequenzen mit experimentellen Daten kann nun überprüft werden, ob die Hypothese auf S.175 zutreffend ist und sich die inneren Kraftfelder der angeregten Zustände durch Skalierung mit Faktoren des Grundzustands verbessern lassen. Dieser Vergleich besitzt jedoch nur eine eingeschränkte Aussagekraft, da für die angeregten Zustände lediglich eine kleine Zahl von Schwingungen zugeordnet wurde, von denen wiederum nur ein Bruchteil als sicher angesehen werden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Hypothese besteht im Vergleich der Frequenzen, die mit verschiedenen quantenchemischen Methoden mit und ohne Skalierungsprozedur erhalten werden. Im Falle der Gültigkeit der Hypothese wird beim Übergang von unskalierten zu skalierten Frequenzen eine Verminderung der Streuung zwischen den verschiedenen Verfahren erwartet. Da die Qualität der Berechnungen auch vom Charakter der angeregten Zustände beeinflusst wird, empfiehlt es sich, die Streuungen für einzelne Zustände separat zu betrachten. In Tab.5.5 und 5.6 sind die Ergebnisse für den Grundzustand bzw. für  $1^1B_{1g}$  aufgeführt. Ferner werden in Abb.5.5, Abb.5.6 und Abb.5.7 sowie in Abb.5.8 die Abweichungen in den Schwingungsfrequenzen individueller Moden verglichen. Für diesen Vergleich werden sowohl experimentelle Daten als auch quantenchemische Daten mit und ohne Skalierungsverfahren herangezogen. Entsprechende Tabellen und Abbildungen für die übrigen angeregten Zustände ( $1^3B_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}A_u$ ,  $1^{(1,3)}B_{3g}$  und  $1^{(1,3)}B_{1u}$ ) befinden sich in Anhang D.2. Tab.5.7 zeigt das kumulative Ergebnis für alle angeregten Zustände.

**Tab. 5.5:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, MP2, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1A_g$ -Zustands. Vergleich zwischen Experiment und Theorie sowie der theoretischen Methoden untereinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^1A_g$		Methode/Basis					
RMS		UB1LYP		UBLYP		MP2	CASSCF
	Exp.	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	ANO-L
Exp.	-	67.05	67.03	27.00	24.76	69.00	133.30
UB1LYP/cc-pVDZ	8.84	-	10.04	61.78	62.78	26.98	77.57
UB1LYP/cc-pVTZ	8.87	3.20	-	60.35	59.87	27.94	77.79
UBLYP/cc-pVDZ	8.05	4.94	4.02	-	9.61	60.50	132.60
UBLYP/cc-pVTZ	9.41	7.48	5.08	3.66	-	60.39	131.19
MP2/cc-pVDZ	8.88	8.56	9.54	9.05	11.17	-	76.27
CASSCF/ANO-L	9.69	9.97	11.67	11.53	13.92	8.32	-

**Tab. 5.6:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{B}_{1g}$ -Zustands. Vergleich zwischen Experiment und Theorie sowie der theoretischen Methoden untereinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^1\text{B}_{1g}$		Methode/Basis				
RMS		UB1LYP	UB1LYP	UBLYP	UBLYP	CASSCF
	Exp. <sup>a</sup>	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	63.41	61.07	34.29	35.73	131.72
UB1LYP/cc-pVDZ	28.97	-	20.25	75.03	77.64	97.84
UB1LYP/cc-pVTZ	32.60	4.46	-	66.82	68.61	100.25
UBLYP/cc-pVDZ	22.59	30.72	31.03	-	8.92	154.04
UBLYP/cc-pVTZ	24.10	31.80	31.50	4.44	-	154.47
CASSCF/ANO-L	23.93	67.78	68.56	82.94	83.99	-

<sup>a</sup> RMS unter Spalte oder Zeile “Exp.” beschränkt sich auf Vergleich von acht experimentellen Frequenzen (kursiv gedruckte Einträge unter  $1^1\text{B}_{1g}$  in Tab.5.19). Bei den übrigen Werten wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. 5.7:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen kumuliert über die acht angeregten Zustände  $1^{(1,3)}\text{A}_u$ ,  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}\text{B}_{3g}$  und  $1^{(1,3)}\text{B}_{1u}$ . Vergleich zwischen Experiment und Theorie sowie der theoretischen Methoden untereinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

angeregte Zustände		Methode/Basis				
RMS		UB1LYP	UB1LYP	UBLYP	UBLYP	CASSCF
	Exp. <sup>a</sup>	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	47.23	46.77	24.17	25.20	40.33
UB1LYP/cc-pVDZ	21.47	-	19.08	87.98	88.35	119.20
UB1LYP/cc-pVTZ	23.93	12.50	-	89.41	88.56	121.16
UBLYP/cc-pVDZ	19.33	59.08	62.62	-	12.55	187.26
UBLYP/cc-pVTZ	20.64	60.26	62.89	11.03	-	184.78
CASSCF/ANO-L	23.51	87.35	87.86	94.50	91.67	-

<sup>a</sup> RMS unter Spalte oder Zeile “Exp.” beschränkt sich auf Vergleich von 16 experimentellen Frequenzen (kursiv gedruckte Einträge unter angeregten Zuständen in Tab.5.19). Bei den übrigen Werten wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

Folgende Ergebnisse lassen sich festhalten:

- Mit Hilfe der Kraftfeldskalierung werden für den GZ signifikant bessere Frequenzen erhalten. Dies gilt auch für die DFT-Kraftfelder, von denen oft behauptet wird, dass sie unskaliert bereits hinreichend genau seien, um eine zweifelsfreie Zuordnung zu gestatten. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Molekül trifft diese Behauptung jedoch nicht zu; unskalierte UB1LYP-Kraftfelder ergeben Abweichungen bis zu  $100\text{ cm}^{-1}$  von den experimentellen Frequenzen. Durch die Skalierung vermindert sich die maximale Abweichung aller Verfahren auf weniger als  $25\text{ cm}^{-1}$ . Die mittlere quadratische Abweichung (RMS) zwischen Frequenzen aus theoretischen Methoden und dem Experiment wird durch die Skalierung um den Faktor 2.6 (UBLYP/ccpVTZ) bis 13.6 (CASSCF/ANO-L) vermindert. Der Vergleich zwischen verschiedenen berechneten Ergebnissen und den experimentellen Daten gestattet eine Unterscheidung in einfach (geringe Differenz und schwache Verfahrensabhängigkeit) und schwierig (große Abweichung oder starke Verfahrensabhängigkeit) zu berechnende Moden. Abb.5.5 zeigt die Abweichung der mit verschiedenen Verfahren berechneten Frequenzen des GZ ohne Skalierungsprozedur vom Experiment. Abb.5.6 zeigt die Abweichung der Verfahren nach Verwendung der Kraftfeldskalierung. Folgende Moden sind *ohne* Skalierungsprozedur mit mehreren theoretischen Verfahren schwierig zu berechnen (RMS in  $\text{cm}^{-1}$  bezogen auf Experiment): Die CH-str-Moden  $\nu_1$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{12}$  und  $\nu_{17}$  ( $\text{RMS} \geq 100$  bei UB1LYP, MP2, CAS), die CO-str-Moden  $\nu_2$  und  $\nu_{13}$  ( $\text{RMS} \geq 100$  bei UB1LYP, CAS), die C=C-str-Moden  $\nu_3$  und  $\nu_{18}$  ( $\text{RMS} \geq 80$  bei UB1LYP, CAS). Bei weiteren Moden treten verfahrensspezifische Probleme auf: Die Frequenzen der C-C-str-Moden ( $\nu_8$ ,  $\nu_{19}$ ) und die CH-def-Moden ( $\nu_9$ ,  $\nu_{14}$ ) werden auf CAS-Niveau deutlich überschätzt. Die CASSCF-Methode liefert somit generell für Streckbewegungen und für die CH-def-Bewegung eine deutliche Überschätzung der Kraftkonstanten. Die UB1LYP-Methode besitzt Schwierigkeiten bei der Beschreibung der CH-wag-Moden ( $\nu_{22}$ ,  $\nu_{24}$ ,  $\nu_{28}$ ), die um mehr als  $40\text{ cm}^{-1}$  zu hoch berechnet werden. Nach Kraftfeldskalierung sind folgende Moden problematisch ( $\text{RMS vom Experiment} \geq 20\text{ cm}^{-1}$ ):  $\nu_2(\text{UB1LYP, CAS})$ ,  $\nu_3(\text{CAS})$ ,  $\nu_5(\text{UB1LYP})$ ,  $\nu_{30}(\text{MP2})$ .
- Durch Übertragung von Skalierungsfaktoren des GZ auf die Kraftfelder der angeregten Zustände werden i.A. verbesserte Frequenzen für angeregte Zustände erhalten. Dies gilt ausnahmslos für CASSCF- und UB1LYP-Kraftfelder. Für UBLYP-Kraftfelder ist eine solche Skalierung weniger lohnend und kann zuweilen auch eine Verschlechterung der Resultate bewirken. Abb.5.7 und Abb.5.8 zeigen exemplarisch die relativen Abweichungen der mit verschiedenen Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{B}_{1g}$ -Zustands ohne bzw. mit Skalierungsprozedur. Gemäß Tab.5.7 vermindert sich durch die Skalierung die mittlere quadratische Abweichung (RMS) für CASSCF um 42%, für UB1LYP

um 52% und für UBLYP um 19%<sup>5</sup>. Diese Quantifizierung kann aufgrund der begrenzten Anzahl zugeordneter experimenteller Frequenzen und deren Unsicherheit jedoch nur als grobe Richtlinie angesehen werden. Die Verminderung der Streuung, die mit Skalierung innerhalb der theoretisch berechneten Frequenzen gefunden wird (Tab.5.7), ist ein weiteres Indiz für die Brauchbarkeit des Skalierungsansatzes, bzw. die Gültigkeit der Hypothese von S.175.

- Die Skalierungsprozedur kann jedoch größere Abweichungen in der berechneten Elektronenstruktur und der Molekülgeometrie angeregter Zustände nicht kompensieren. Da mit verschiedenen quantenchemischen Methoden recht unterschiedliche Geometrieparameter erhalten werden (siehe Kap.5.3.3), werden somit auch größere Abweichungen in den Schwingungsfrequenzen erhalten. Ein Vergleich der mit verschiedenen Verfahren berechneten Schwingungsfrequenzen (Abb.5.7 und 5.8 sowie Abbildungen in Kap.D.2) erlaubt eine Einteilung in einfach (geringe Differenzen  $\Delta\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$ , schwache Verfahrensabhängigkeit) und schwierig zu berechnende Moden ( $\Delta\nu > 50 \text{ cm}^{-1}$ , starke Verfahrensabhängigkeit). Für die  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände können die Ergebnisse dieser Unterteilung aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Zustände in der folgenden Tabelle zusammengefasst werden:

**Tab. 5.8:** Einfach und schwierig zu berechnende Normalmoden der  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände (Moden tauchen ungefähr in der Reihenfolge abnehmender Schwierigkeit auf).

sehr schwierig ( $\Delta\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$ )	$\nu_3(\text{CO-str})$ , $\nu_{13}(\text{CO-str})$ , $\nu_8(\text{CH-def/C-C-str})$ , $\nu_{18}(\text{C=C-str/CH-def})$
schwierig ( $100 \geq \Delta\nu \geq 50 \text{ cm}^{-1}$ )	$\nu_2(\text{C=C-str})$ , $\nu_4(\text{CH-def/CO-str})$ , $\nu_{19}(\text{C=C-str/C=C-str/CH-def})$ , $\nu_{28}(\text{CH-wag})$ , $\nu_{24}(\text{CH-wag})$ , $\nu_{27}(\text{CH-wag})$ , $\nu_{29}(\text{ring-out-of-plane/CO-wag})$ , $\nu_{22}(\text{CH-wag})$ , $\nu_{20}(\text{CH-def})$ .
einfach ( $\Delta\nu < 50 \text{ cm}^{-1}$ )	$\nu_{15}$ , $\nu_{30}$ , $\nu_{11}$ , $\nu_5$ , $\nu_{26}$ , $\nu_{25}$ , $\nu_{21}$ , $\nu_{14}$ , $\nu_{16}$ , $\nu_{23}$ , $\nu_6$ , $\nu_{10}$ , $\nu_1$ , $\nu_{12}$ , $\nu_7$ , $\nu_{17}$

Die sehr hohen Abweichungen in den Frequenzen der CO-str-Moden belegen die Schwierigkeit einer akkuraten Beschreibung der Carbonylfunktion, die bereits beim GZ beobachtet wurde. Dies spiegelt sich auch in den recht unterschiedlichen CO-Bindungslängen wieder, die für die  $n\pi^*$ -Zustände mit verschiedenen Verfahren und Basissätzen erhalten werden. Nicht überraschend (s. Kap.3.4) sind auch größere Abweichungen bei den Moden mit kekuléartigem Charakter (besonders  $\nu_{18}(\text{b}_{2u})$ ), bzw. mit kombiniertem  $\text{C}_i=\text{C}_j$ -Streck- und  $\text{C}_j-\text{C}_k$ -Kontraktionsanteil an benachbarten C-Atomen (besonders  $\nu_8(\text{b}_{3g})$ ). Die mit den DFT-Methoden berechneten Frequenzen zeigen in den meisten Fällen eine gerin-

<sup>5</sup>Prozentangaben wurden berechnet aus  $100 \cdot \frac{RMS(\text{Exp.}-\text{theor.skaliert})-RMS(\text{Exp.}-\text{theor.unskaliert})}{RMS(\text{Exp.}-\text{theor.unskaliert})}$ .

ge Basissatzabhängigkeit<sup>6</sup>, die durch die Skalierung zumeist weiter vermindert wird. Zudem weisen UB1LYP und UBLYP nach Skalierung bis auf wenige Ausnahmen ähnliche Schwingungsfrequenzen für eine herausgegriffene Mode auf<sup>7</sup>. Diese Frequenzen heben sich z.T. deutlich von den CASSCF-Resultaten ab.

Die  $(1,3)\pi\pi^*$ -Zustände besitzen untereinander weniger strukturelle Ähnlichkeiten als die  $n\pi^*$ -Zustände und lassen sich somit schlechter gemeinsam betrachten. Probleme mit spezifischen Moden lassen sich jedoch auch hier mit speziellen Bewegungsformen und entsprechenden Abweichungen in der Molekülgeometrie in Verbindung bringen. Generell problematisch sind die Moden mit starkem CO-str-Charakter. Für  $1^1B_{3g}$  sind dies  $\nu_2$ ,  $\nu_{14}$  und  $\nu_{13}$ , für  $1^3B_{3g}$   $\nu_2$  und  $\nu_{13}$ , für  $1^1B_{1u}$   $\nu_3$ ,  $\nu_{13}$  und  $\nu_{14}$  sowie für  $1^3B_{1u}$   $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{15}$  und  $\nu_{16}$ . Ebenso sind kekuléartige Moden ( $1^1B_{3g}$ :  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{20}$ ,  $\nu_{21}$ ,  $1^3B_{3g}$ :  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $1^1B_{1u}$ :  $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$ ,  $\nu_{20}$ ,  $1^3B_{1u}$ :  $\nu_{20}$ ,  $\nu_{21}$ ) und Moden mit kombinierter  $C_1=C_2$ -Streckung/ $C_2-C_3$ -Kontraktion ( $1^1B_{3g}$ :  $\nu_8$ ,  $1^1B_{1u}$ :  $\nu_8$ ) problematisch. Die starken Abweichungen der o.g. Moden der  $(1,3)\pi\pi^*$ -Zustände korrespondieren auch mit den unterschiedlichen Molekülgeometrien, die auf CAS- bzw. DFT-Niveau erhalten werden. Mit CASSCF und UB1LYP – nicht aber mit UBLYP – wird für “ $1^1B_{1u}$ ” eine Verzerrung entlang einer  $b_{2u}$ -symmetrischen Kekulémode gefunden. Mit CASSCF wird außerdem für “ $1^1B_{3g}$ ” eine Verzerrung entlang einer CO-str-Mode ( $b_{1u}$ ) erhalten. Mit UBLYP und UB1LYP ergibt sich keine Verzerrung von  $1^1B_{3g}$ . Eine eingehende Diskussion der Geometrien erfolgt in Kap.5.3.3.

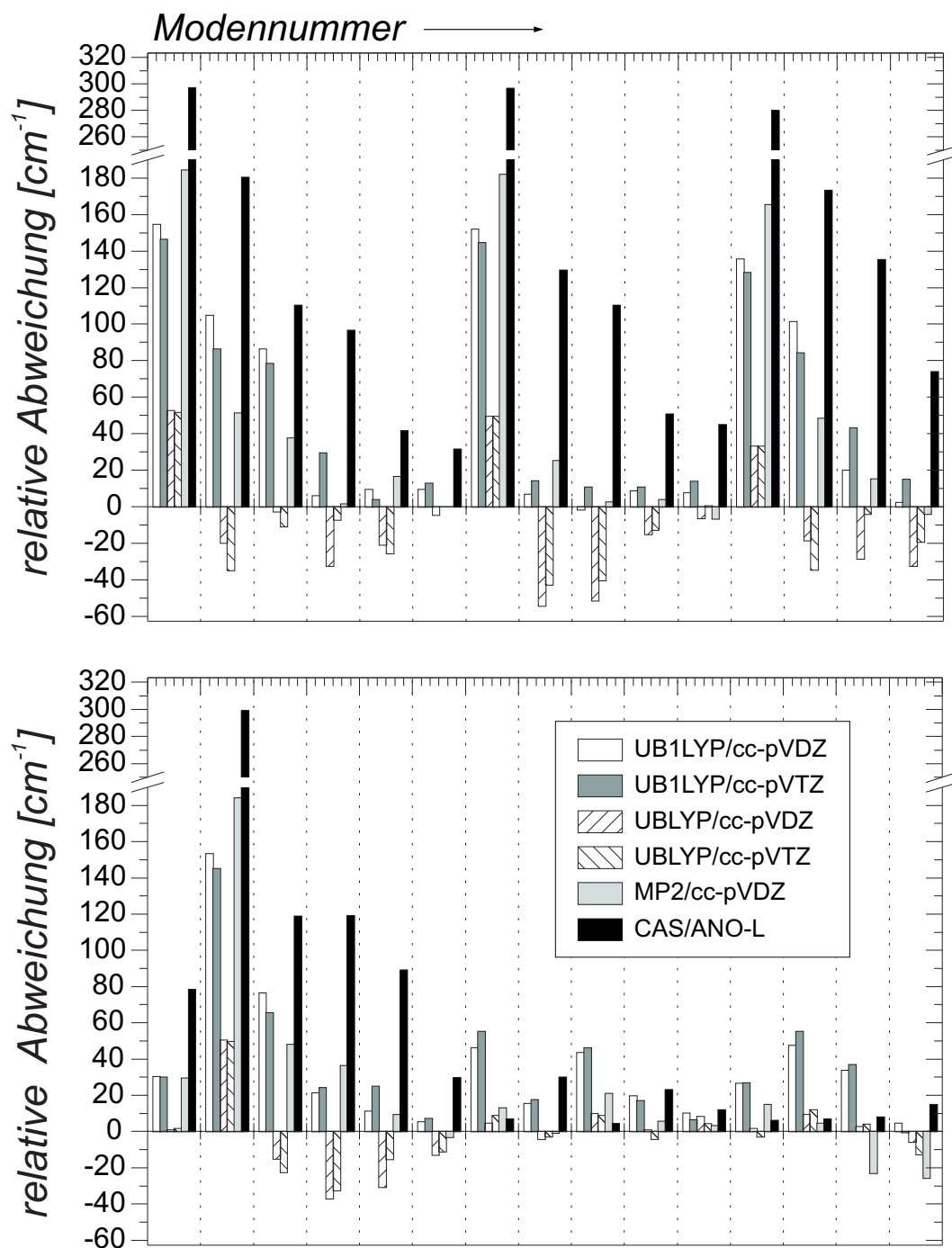
In Anbetracht der in Kap.5.3.3 erwähnten Schwäche der verwendeten Elektronenstrukturverfahren bei der Beschreibung der Molekülgeometrie angeregter Zustände stellt sich die Frage, von welchem der Verfahren (DFT oder CASSCF) die höhere Verlässlichkeit für die Frequenzen der angeregten Zustände erwartet werden kann. Der für eine Beantwortung der Frage notwendige Vergleich mit experimentellen Daten wird in Kap.5.3.5 vorgenommen. Es sei vorweggenommen, dass aufgrund der Unsicherheit bzw. Unvollständigkeit der Daten zwar kein eindeutiges Ergebnis gefunden werden kann, dass aber die CASSCF-Methode in Kombination mit der Kraftfeldskalierung wahrscheinlich bessere Frequenzen für die CO-str-Moden der angeregten Zustände als die DFT-Methoden liefert.

Als Fazit dieser Untersuchung kann festgehalten werden: Die Skalierung der Kraftfelder angeregter Zustände mit individuell optimierten Skalierungsfaktoren des GZ kann als generelle Methode zur Verbesserung der Beschreibung von Schwingungen angeregter Zustände empfohlen werden. Wenn das quantenchemische Verfahren die Molekülgeometrie des GZ und der angeregten Zustände qualitativ korrekt wiedergibt, kann

<sup>6</sup>Eine Ausnahme stellen die UB1LYP-Frequenzen von  $1^3B_{1g}$ : $\nu_{22}$  dar, die mit cc-pVDZ und cc-pVTZ Basis um  $\approx 150\text{ cm}^{-1}$  voneinander abweichen.

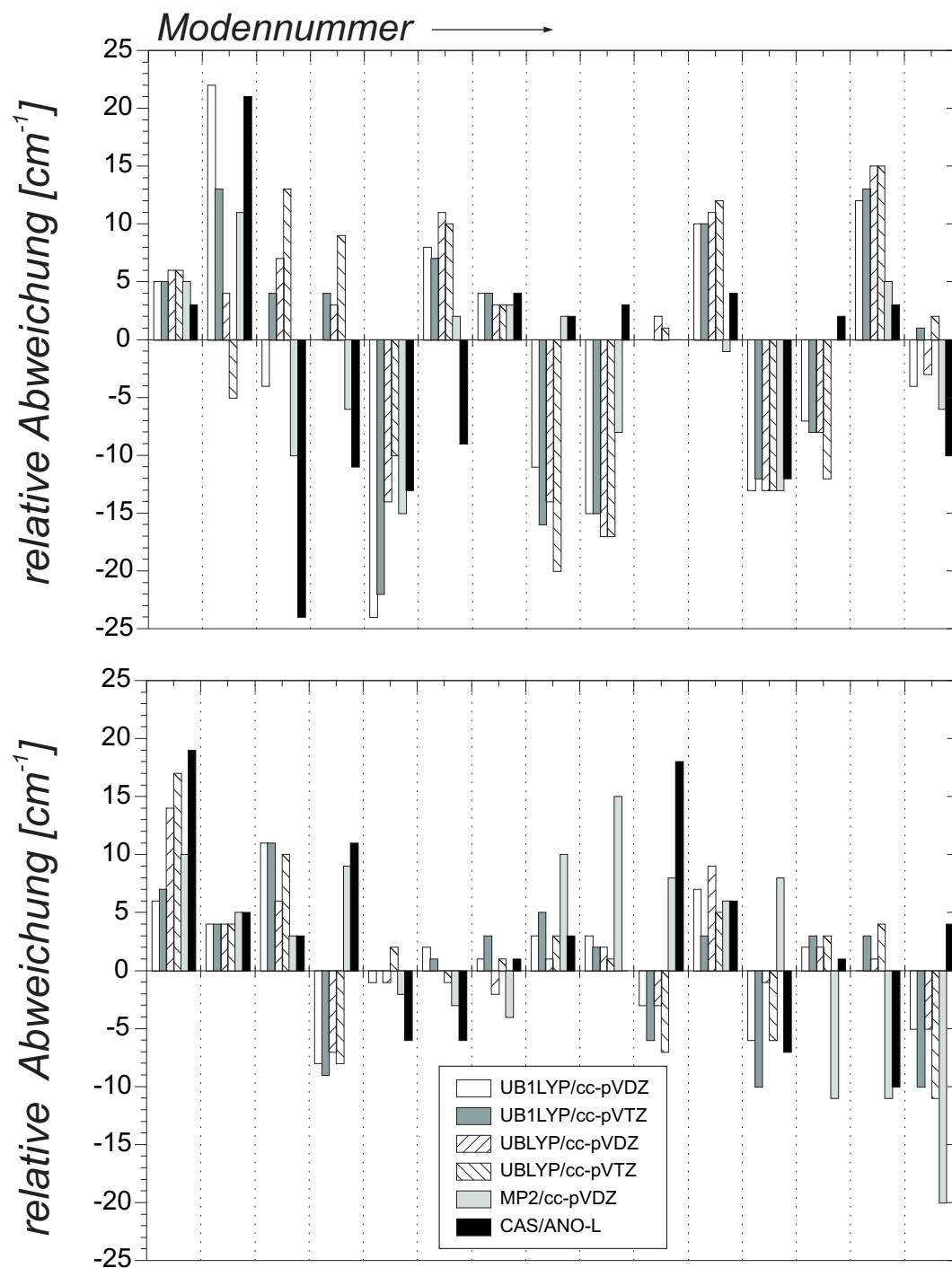
<sup>7</sup>Die markanteste Ausnahme von dieser Beobachtung tritt bei Mode  $\nu_{13}$  auf, deren UBLYP-Frequenz in allen  $n\pi^*$ -Zuständen um mehr als  $150\text{ cm}^{-1}$  unterhalb der UB1LYP-Frequenzen liegt (und um mehr als  $250\text{ cm}^{-1}$  unterhalb der CAS-Frequenzen). Auch werden für diese Mode in den  $^3n\pi^*$ -Zuständen beträchtliche Abweichungen zwischen den UB1LYP- und ROB1LYP-Frequenzen gefunden.

eine solche Skalierung eine signifikante Verbesserung der Frequenzen der angeregten Zustände bewirken. Unter den untersuchten Verfahren profitiert die CASSCF-Methode am stärksten von der Skalierung, wohingegen nur marginale Verbesserungen bei UB-LYP erhalten werden. Da die GZ-Skalierungsfaktoren für die angeregten Zustände naturgemäß nicht optimal sind, können die Kraftfelder im Anschluss an die Skalierung einer zweiten Skalierung unterworfen werden, bei der mit Hilfe von verlässlichen experimentellen Referenzdaten der angeregten Zustände eine weitere Verbesserung erreicht werden kann. Die Verlässlichkeit der Referenzdaten kann mit Hilfe der ersten Skalierung überprüft werden.



**Abb. 5.5:** Vergleich von berechneten GZ-Schwingungsfrequenzen (unskaliert) mit experimentellen Referenzdaten (kursive Einträge aus Tab.5.19).





**Abb. 5.6:** Vergleich von berechneten GZ-Schwingungsfrequenzen (skaliert, 8-Parameter-Fit) mit experimentellen Referenzdaten (kursive Einträge aus Tab. 5.19).

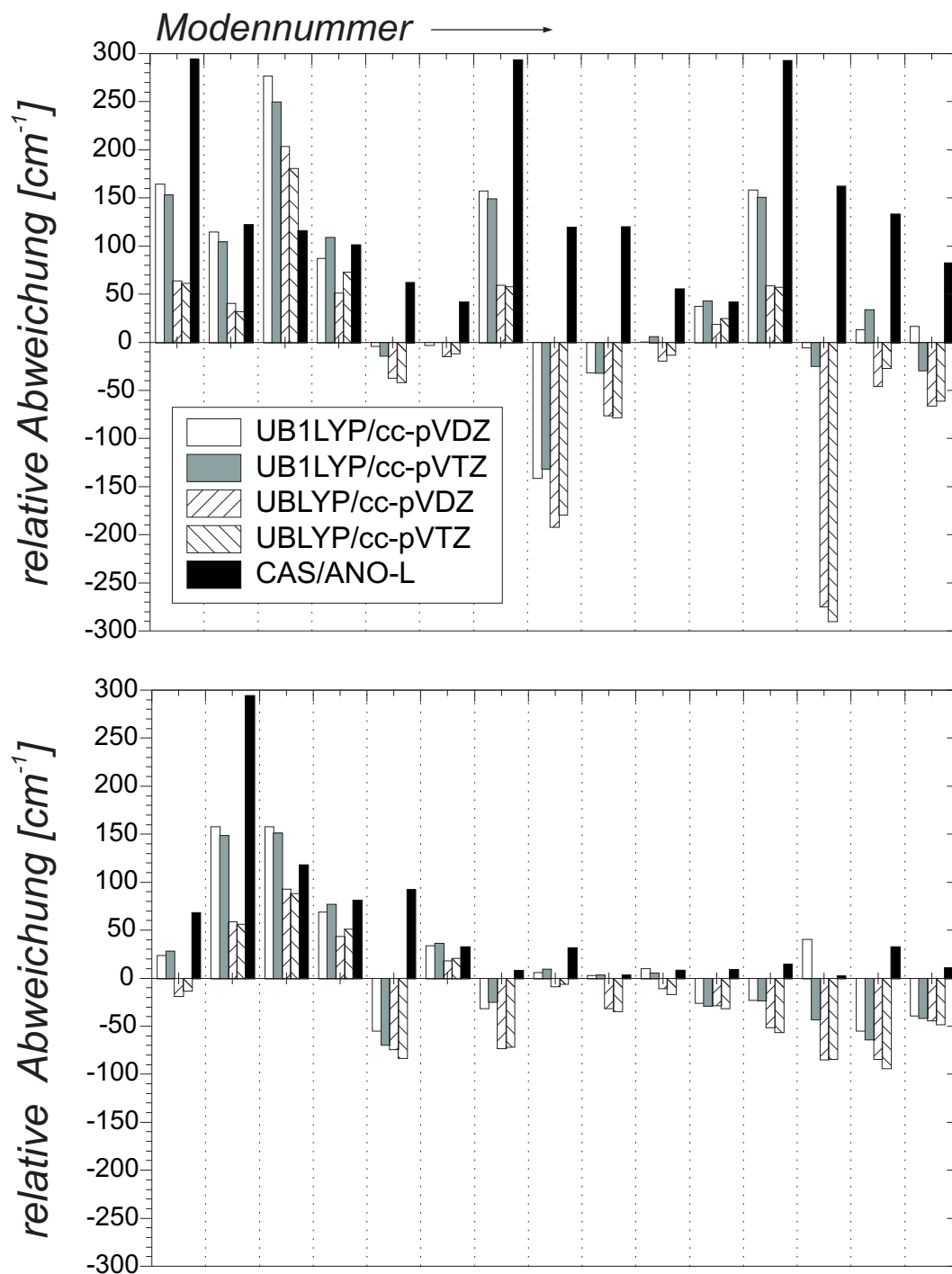
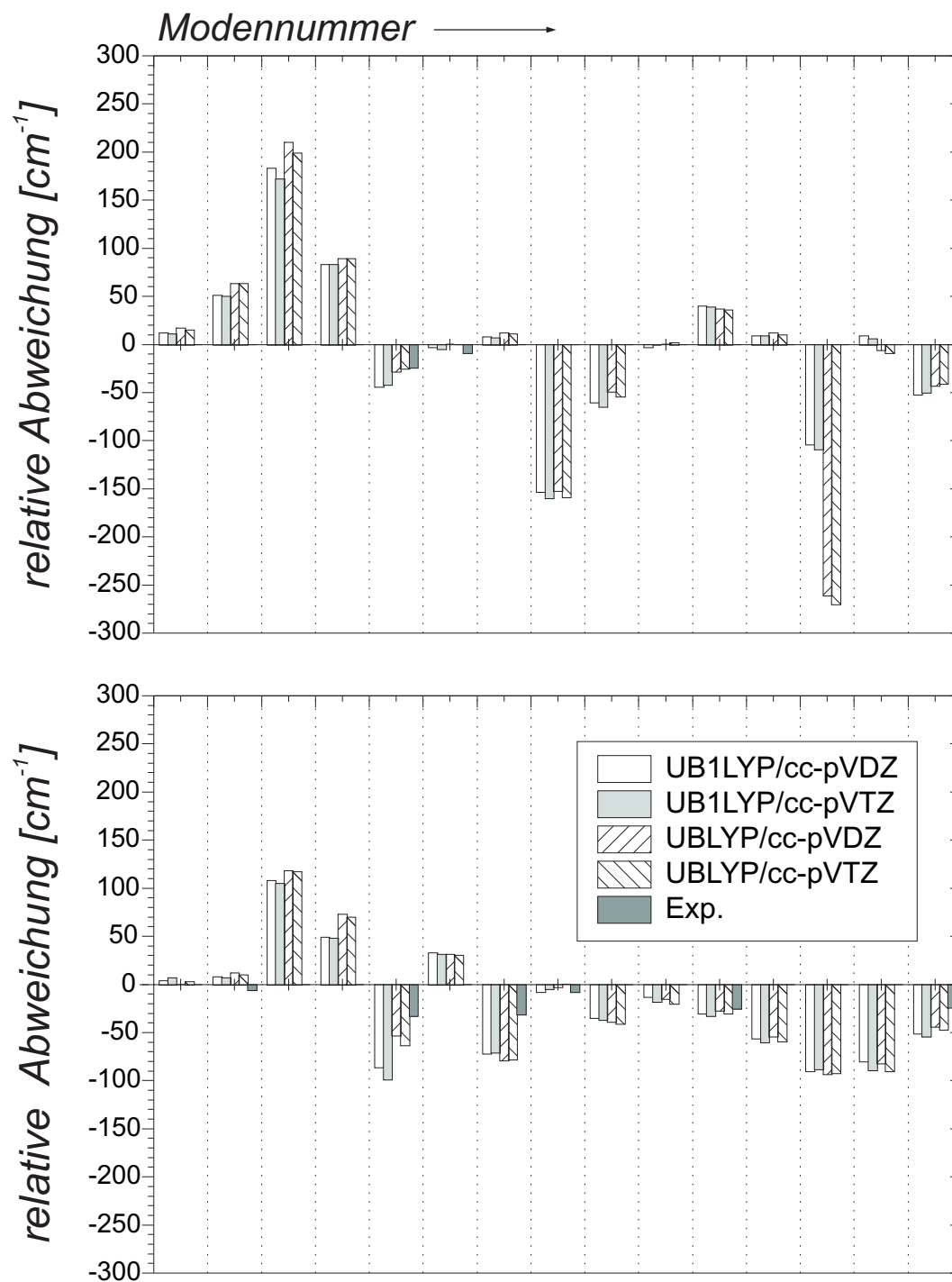


Abb. 5.7: Vergleich unskalierter theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^1B_{1g}$ -Zustands. Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



**Abb. 5.8:** Vergleich von Schwingungsfrequenzen des  $1^1B_{1g}$ -Zustands. Abweichung der skalierten DFT-Frequenzen (8-Parameter-Fit) und experimenteller (kursive Einträge aus Tab. 5.19) Frequenzen von den skalierten CASSCF-Frequenzen.

## 5.3 Diskussion der Ergebnisse

### 5.3.1 Geometrie des Grundzustands

Die Ergebnisse der vier, in Kap.5.2.1 beschriebenen Berechnungen sind in Tab.5.9 zusammen mit experimentellen Daten und weiteren theoretischen Ergebnissen aus der Literatur aufgeführt. Alle Berechnungen deuten auf eine  $D_{2h}$ -symmetrische Struktur des Grundzustands von PBQ hin. Die kleine *out-of-plane*-Verzerrung in eine Sesselstruktur, die aus der Röntgenstrukturanalyse bei 138 K [264], nicht aber bei Raumtemperatur [195], gefunden wurde, ist höchstwahrscheinlich ein Kristalleffekt.

Werden die Daten aus der Elektronendiffraktion [265] als Referenz verwendet, so ist es nicht überraschend, dass die 3-21G/RHF-Rechnungen [190] die größten quadratischen Abweichungen (*root mean square deviation*, RMS) besitzen. Für Bindungslängen resultiert mit diesem Verfahren ein RMS von 0.032 Å, für Bindungswinkel ein RMS von 1.92°. Auf die Bedeutsamkeit von Polarisationsfunktionen und Elektronenkorrelation für verlässliche Geometrieparameter von PBQ wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten hingewiesen [259, 266].

Die DFT-Methoden B3LYP und *unrestricted* B1LYP (UB1LYP) liefern bei gleichem Basisatz nahezu identische Ergebnisse. Mit cc-pVDZ-Basisatz werden durchgängig größere Bindungslängen erhalten als mit cc-pVTZ-Basisatz. Die mit DZ-Basis berechneten Bindungslängen (UB1LYP: RMS=0.0079 Å) kommen damit den experimentellen Bindungslängen der CO-, der CH- und der C=C-Bindung näher als die mit TZ-Basis berechneten (UB1LYP: RMS=0.0139 Å), was allerdings als Zufall angesehen werden muss. Der RMS für die Bindungswinkel ist bei den Rechnungen in DZ-Basis größer (UB1LYP: RMS=1.684°) als bei den Rechnungen in TZP-Basis (UB1LYP: RMS=1.563°).

Etwas zu große Bindungslängen werden mit dem MP2/cc-pVDZ-Verfahren erhalten (RMS=0.0177). Dieser Befund ist eine generelle Eigenschaft der MP2-Methode in Kombination mit kleineren Basisätzen (DZ) und deckt sich mit zahlreichen systematischen Untersuchungen [267, 251, 268]. Der RMS der Bindungswinkel beträgt 1.328°.

Die CASSCF-Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen der anderen korrelierten Methoden und mit den experimentellen Daten. Innerhalb der angegebenen Genauigkeit sind Bindungslängen und Bindungswinkel darüber hinaus identisch mit den Ergebnissen von PMO [1] (trotz eines unterschiedlichen AS), die diese Geometrie als Referenzgeometrie zur Berechnung vertikaler Anregungsenergien verwendeten. Allerdings sind die CO- und die CH-Bindungslängen etwas zu klein (0.015 Å), was auf den Mangel an dynamischer Korrelation zurückgeführt werden kann. Der RMS in den Bindungslängen beträgt für CASSCF 0.0175 Å, was geringer ist, als der RMS der Röntgenstrukturdaten von 0.0224 Å (unter der Annahme einer CH-Bindungslänge von 1.089 Å). Mit einem RMS von 1.031° weist die CASSCF-Rechnung unter den theoretischen Rechnungen die beste Übereinstimmung in den Bindungswinkeln mit dem Experiment auf. Diese Abweichung ist größer als der RMS der Röntgenstrukturanalyse von 0.208° (Annahme eines HCC-Bindungswinkels von 121.4°).

**Tab. 5.9:** CASSCF-, MP2- und DFT-Geometrien des Grundzustands ( $1^1A_g$ ) von PBQ im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Literaturdaten. (Bezeichnung der Atome entspricht Abb. 1.1a.)

Methode/Basissatz <sup>a</sup>	Bindungslänge Å				Bindungswinkel [°]		
	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>
CASSCF/ANO-L	1.210	1.479	1.343	1.074	121.30	117.40	122.22
MP2/cc-pVDZ	1.233	1.489	1.358	1.095	121.46	117.08	122.32
B3LYP/cc-pVDZ	1.223	1.488	1.345	1.093	121.44	117.13	122.81
B3LYP/cc-pVTZ	1.218	1.482	1.336	1.082	121.37	117.25	122.76
UB1LYP/cc-pVDZ	1.221	1.488	1.344	1.092	121.43	117.13	122.82
UB1LYP/cc-pVTZ	1.215	1.483	1.334	1.081	121.37	117.26	122.76
UBLYP/cc-pVDZ	1.239	1.495	1.358	1.100	121.48	117.05	122.80
UBLYP/cc-pVTZ	1.234	1.489	1.348	1.087	121.41	117.18	122.71
Exp. <sup>b</sup>	1.222	1.477	1.322	-	121.1	117.5	-
Exp. <sup>c</sup>	(1.222)	(1.470)	(1.334)	-	(120.0)	(118.2)	-
Exp. <sup>d</sup>	1.225	1.481	1.344	1.089	121.0	118.0	121.4
MP2/6-31G <sup>*e</sup>	1.238	1.480	1.349	1.087	121.2	117.6	122.5
UNO-CAS/6-31G <sup>*f</sup>	1.216	1.479	1.348	1.074	121.8	116.3	123.0
UHF/3-21G <sup>g</sup>	1.212	1.482	1.319	1.075	121.92	116.16	121.28
BP86/6-31G <sup>**h</sup>	1.239	1.490	1.355	1.095	121.3	117.3	123.0
<sup>a</sup>	Berechnungen aus dieser Arbeit, soweit nicht anders notiert.						
<sup>b</sup>	Röntgenstrukturdaten; Messung bei Raumtemperatur [195].						
<sup>c</sup>	Röntgenstrukturdaten; Messung bei 138 K [264].						
<sup>d</sup>	Elektronendiffraktion, aus [265].						
<sup>e</sup>	Aus [260].						
<sup>f</sup>	Aus [235]						
<sup>g</sup>	Aus [190].						
<sup>h</sup>	Aus [259].						

Die auf CASPT2(CAS(12,10))-Niveau teiloptimierte  $1^1A_g$ -Geometrie wurde aus der  $1^1A_g$ -Potentialkurve in Abb. 5.14 (S. 226) gewonnen. Quadratische Interpolation ergibt eine minimale CASPT2-Energie bei  $\overrightarrow{\Delta R} = 0.175$  ( $\overrightarrow{R}$  ist der in Gl. (5.6) definierte Relaxationsvektor). Hieraus ergeben sich folgende Bindungsparameter (in Å bzw. °):  $d(C_1-O_1) = 1.227$ ,  $d(C_1-C_2) = 1.467$ ,  $d(C_2-C_3) = 1.350$ ,  $d(C_2-H_1) = 1.074$ ,  $\angle(O_1-C_1-C_2) = 121.09$ ,  $\angle(C_6-C_1-C_2) = 117.82$  und  $\angle(H_1-C_2-C_3) = 121.99$ . Hier fällt insbesondere die gegenüber CASSCF und MP2 verbesserte Beschreibung der CO-Bindungslänge auf. Trotz der lediglich in einer Dimension vollzogenen CASPT2-Optimierung kann diese Verbesserung als signifikant angesehen werden, da mit der Variation der CO-Bindungslänge große Energieänderungen einhergehen. Aufgrund des approximativen Charakters der Teiloptimierung wird die Diskussion nicht auf weitere Bindungsparameter ausgedehnt.

Zusammengefasst ergibt sich für alle korrelierten Berechnungen dieser Arbeit eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Abweichungen liegen in derselben Größenordnung wie die Messungenauigkeit der experimentellen Daten ( $0.01\text{\AA}$  in Bindungslängen und  $1^\circ$  in Bindungswinkeln). Die hohe Qualität der CASSCF-Rechnung für den GZ lässt auf akzeptable CASSCF-Geometrien der angeregten Zustände hoffen. Für die Berechnung vertikaler Anregungsenergien wurde jedoch nicht die CASSCF-Geometrie als Referenzgeometrie gewählt, sondern die cc-pVDZ/fc-MP2-Geometrie, da an letzterer für den GZ eine geringere CASPT2-Energie erhalten wurde als an der CASSCF-Geometrie.

### 5.3.2 Vertikale Anregungsenergien

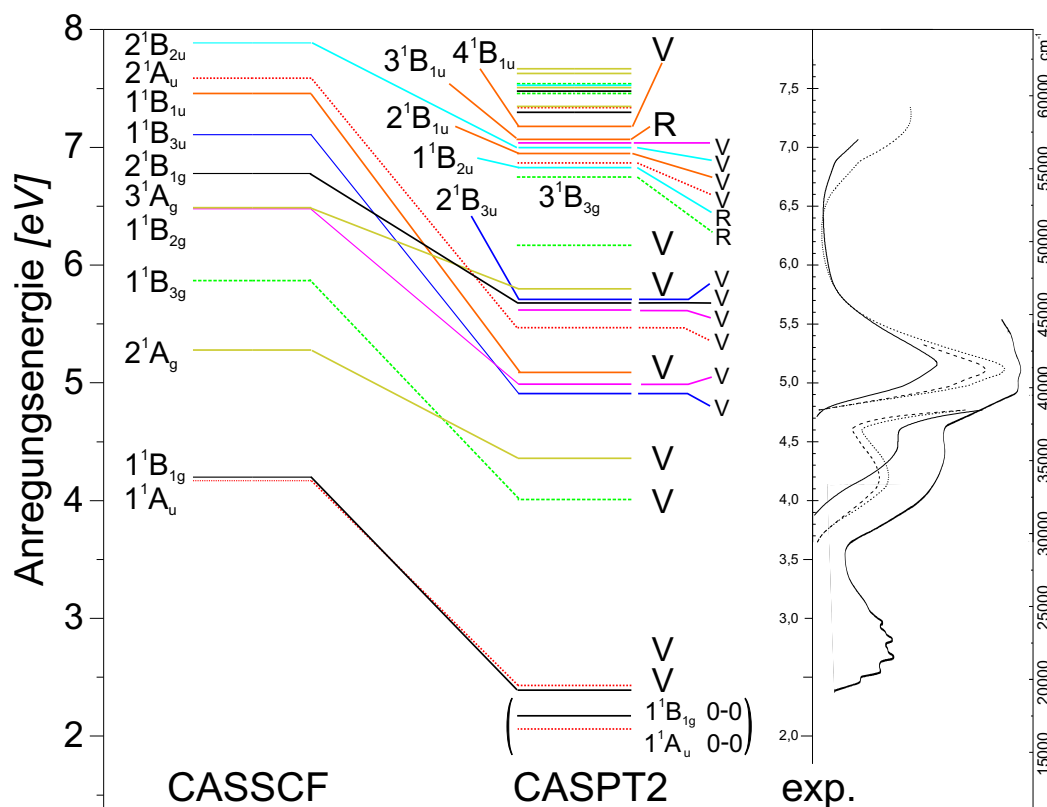
Die Ergebnisse der CASSCF- und CASPT2-Rechnungen an der cc-pVDZ/fc-MP2-Grundzustandsgeometrie sind in Tab.5.10 für Singulettzustände und in Tab.5.13 für Triplettzustände zusammengefasst. Für alle Zustände, bei denen ein direkter Vergleich möglich ist, werden die Energien und Oszillatorstärken aus der Arbeit von PMO [1] angegeben (Einträge mit Index  $z$ ). Ebenso sind Ergebnisse einiger früherer Berechnungen sowie experimentelle Ergebnisse aufgeführt. Abb.5.9 zeigt ein Zustandsdiagramm der Singulettzustände zusammen mit niedrig aufgelösten Absorptionsspektren aus der Literatur. Die angeregten Zustände wurden nach den Werten des zweiten kartesischen Moments  $\langle r^2 \rangle$  und einer Mulliken-Populationsanalyse [269, 270] klassifiziert in Valenzzustände (V) oder Rydbergzustände (R). Für den GZ und die Valenzzustände wurden Werte von  $\langle x^2 \rangle = 34\text{--}39$  a.u.,  $\langle y^2 \rangle = 24\text{--}29$  a.u.,  $\langle z^2 \rangle = 40\text{--}50$  a.u. sowie eine Population von  $\approx 0.1$  am Rydbergzentrum gefunden. Rydbergzustände besaßen eine Population nahe bei eins am Rydbergzentrum und wenigstens in einer der Raumrichtungen ein um 20-50 a.u. erhöhtes, zweites kartesisches Moment. Die folgende Diskussion bezieht sich auf die CASPT2-Ergebnisse.

Für die angeregten Valenzzustände wurden in den meisten Fällen mit PMO übereinstimmende Ergebnisse gefunden. Es werden daher nur solche Fälle diskutiert, in denen die beiden Berechnungen merklich voneinander abweichen oder in denen eine unterschiedliche Zustandsreihenfolge für die Interpretation der experimentellen Spektren wichtig wird. Die Unterschiede sind zum Teil auf die verschiedenen Referenzgeometrien zurückzuführen, die in den beiden Arbeiten verwendet wurden. Testrechnungen ergaben jedoch, dass der Hauptanteil der Abweichungen aus unterschiedlichen aktiven Räumen resultiert.

#### 5.3.2.1 Singulettzustände

Die ersten beiden angeregten Singulettzustände ergeben sich im Wesentlichen durch Anregung aus einem der beiden oberen besetzten  $n$ -Orbitale ( $n_1$  und  $n_2$  in Abb.5.3), die nahe der Besetzungsgrenze liegen, in das niedrigste unbesetzte  $\pi$ -Orbital<sup>8</sup> ( $\pi_5^*$ ).

<sup>8</sup> $\pi_5^*$  besitzt eine negative Orbitalenergie und erklärt die hohe Elektronenaffinität von PBQ.



**Abb. 5.9:** Vergleich von berechneten und experimentellen vertikalen Anregungsenergien der Singulettzustände von PBQ (R=Rydberg-, V=Valenzzustand). Experimentelle Daten wurden aus [171, 271] entnommen und zeigen die Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln auf einer logarithmischen Skala.

Die gefundene Zustandsreihenfolge  $1^1B_{1g} < 1^1A_u$  ( $\Delta E = 297 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nicht in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Reihenfolge für das freie Molekül (s. Kap. 5.1). Mit der DFT-SCI-Methode (Tab. 5.10, Index *r*) wird dieselbe Reihenfolge berechnet, wobei die Separation der Zustände etwas größer ist ( $1160 \text{ cm}^{-1}$ ). PMO [1] finden die beiden Zustände innerhalb von  $100 \text{ cm}^{-1}$  mit vertikalen Anregungsenergien, die nahe den experimentellen 0-0-Übergängen liegen. Diese scheinbar gute Übereinstimmung ist jedoch zufällig. 0-0-Übergänge korrespondieren mit adiabatischen Anregungsenergien, nicht mit vertikalen. Eine experimentelle Abschätzung der vertikalen Anregungsenergien ist aufgrund des dipolverbotenen Charakters der  $^1n\pi^*$ -Anregungen nicht möglich. Selbst unter der Annahme einer Lockerung des Dipolverbots wäre der üblicherweise durchgeführte Vergleich der vertikalen Anregungsenergien mit den Bandenmaxima von niedrig aufgelösten Anregungsspektren (Franck-Condon-Prinzip) nicht möglich, da die beiden Bandensysteme einander so stark überlappen, dass keine separaten Maxima beobachtet werden können.



**Tab. 5.10:** Vertikale Anregungsenergien (in eV) und Oszillatorstärken  $f$  der Singulettzustände von PBQ auf CASSCF- (Spalte “CAS”) und CASPT2-Niveau (Spalte “PT2”). Spalte “Ref.W.” gibt das Gewicht der Referenzfunktion in der CASPT2-Expansion in % an. Vergleichsdaten früherer theoretischer Rechnungen werden in Spalten “ $\Delta E_{\text{theor.}}$ ” und “ $f_{\text{theor.}}$ ” gegeben, experimentelle Werte in “ $\Delta E_{\text{exp}}$ ” und “ $f_{\text{exp}}$ ”. Einträge in den letzten Spalten, die von einem Fragezeichen gefolgt werden, sind tendenzielle Zuordnungen, Werte in runden Klammern sind vorangegangene Zuordnungen, die aufgrund der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse abgelehnt werden, und Werte in geschweiften Klammern sind Neuordnungen spektroskopischer Signale aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Zustand	diese Arbeit				Literatur		
	wichtigste Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$f$	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$f_{\text{exp}}$ $\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV] $f_{\text{theor.}}$
$1^1A_g$	82.8% GS	–	–	78.4	–	–	–
$1^1B_{1g}^+$	V <sub>1</sub> 65.0% $n_2 \rightarrow \pi_5$ , 11.8% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ 6.9% $n_2 \rightarrow \pi_7$	4.20	2.39	77.5	–	2.49 <sup>a,b,c</sup> 2.70 <sup>g</sup>	3.36 <sup>k</sup> , 2.82 <sup>l</sup> , 2.14 <sup>m</sup> , 2.46 <sup>o</sup> , 2.74 <sup>q</sup> , 2.43 <sup>r</sup> , 2.75 <sup>s</sup> , 2.50 <sup>z</sup>
$1^1A_u^+$	V <sub>2</sub> 65.4% $n_1 \rightarrow \pi_5$ 11.8% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ 6.8% $n_1 \rightarrow \pi_7$	4.17	2.43	77.6	–	2.52 <sup>a</sup> , 2.49 <sup>b</sup> 2.48 <sup>c</sup> 2.70 <sup>g</sup>	3.55 <sup>k</sup> , 2.88 <sup>l</sup> , 2.15 <sup>m</sup> , 2.60 <sup>o</sup> , 2.87 <sup>q</sup> , 2.52 <sup>r</sup> , 2.90 <sup>s</sup> , 2.50 <sup>z</sup>
$1^1B_{3g}^+$	V <sub>3</sub> 86.9% $\pi_3 \rightarrow \pi_5$	5.87	4.01	77.3	–	4.41 <sup>d</sup> , 4.6 <sup>j</sup> 4.48 <sup>f</sup> , 4.40 <sup>g</sup> , 4.42 <sup>i</sup> , ~0.006 <sup>i</sup>	0.005 ± 0.001 <sup>j</sup> 7.50 <sup>k</sup> , 5.36 <sup>l</sup> , <0.01 <sup>f</sup> , 0.008 <sup>g</sup> 4.13 <sup>o</sup> , 4.04 <sup>q</sup> , 3.99 <sup>r</sup> , 3.42 <sup>s</sup> , 4.19 <sup>z</sup> 6.75 <sup>s</sup> , 4.41 <sup>z</sup>
$2^1A_g$	V <sub>4</sub> 41.0% $n_2^2 \rightarrow \pi_5^2$ , 40.5% $n_1^2 \rightarrow \pi_5^2$	5.28	4.36	77.2	–	–	–
$1^1B_{3u}$	V <sub>5</sub> 32.7% $n_1\pi_3 \rightarrow \pi_5^2$ , 27.4% $n_2 \rightarrow \pi_6$	7.11	4.91	76.9	$4.1 \times 10^{-4}$	–	6.24 <sup>l</sup> , 5.69 <sup>p</sup> , 5.87 <sup>s</sup> , 5.15 <sup>z</sup> 0.0052 <sup>p</sup> , 0.00013 <sup>s</sup> , 0.0002 <sup>z</sup>
$1^1B_{2g}^+$	V <sub>6</sub> 29.8% $n_2\pi_3 \rightarrow \pi_5^2$ , 23.5% $n_1 \rightarrow \pi_6$ , 14.0% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5\pi_6$	6.48	4.99	75.9	–	–	6.48 <sup>l</sup> , 8.13 <sup>k</sup> , 6.09 <sup>s</sup> , 5.24 <sup>o</sup> , 4.80 <sup>z</sup>

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab. 5.10: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur				
	wichtigste Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$f$	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$f_{\text{exp}}$	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]	$f_{\text{theor.}}$
$1^1\text{B}_{1\text{u}}^+$	V <sub>7</sub> 84.5% $\pi_4 \rightarrow \pi_5$	7.46	5.09	76.6	0.636	$5.41^e, 5.4^{h,j}$ $5.16^f, 5.08^g$ $5.14^i,$	$0.44 \pm 0.05^j$ $0.54^f, 0.46^g$ $0.55^i$	$7.94^k, 6.82^l, 5.10^o$ $5.27^q, 5.15^{r,z},$ $4.80^s,$ $6.35^p, 6.55^s,$ $5.79^z$	$0.25^l, 0.99^o$ $1.3^r, 0.88^q,$ $0.34^s, 0.616^z$
$2^1\text{A}_{\text{u}}$	V <sub>8</sub> 26.0% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2,$ 25.9% $n_2 \rightarrow \pi_7,$ 14.5% $n_1\pi_2 \rightarrow \pi_5^2$	7.59	5.47	76.6	-				
$2^1\text{B}_{2\text{g}}$	V <sub>9</sub> 39.3% $n_1 \rightarrow \pi_6,$ 34.4% $n_2\pi_3 \rightarrow \pi_5^2$	9.00	5.62	73.9	-			$7.00^p, 6.91^s,$ $5.49^z$	
$2^1\text{B}_{1\text{g}}$	V <sub>10</sub> 26.5% $n_1 \rightarrow \pi_7,$ 22.9% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5^2,$ 16.4% $n_2\pi_2 \rightarrow \pi_5^2$	6.78	5.68	76.4	-			$5.75^o, 5.82^p,$ $6.25^s, 5.76^z$	
$2^1\text{B}_{3\text{u}}$	V <sub>11</sub> 42.3% $n_1\pi_3 \rightarrow \pi_5^2,$ 34.4% $n_2 \rightarrow \pi_6$	9.25	5.69	75.2	$5.5 \times 10^{-4}$			$8.88^l, 7.48^s$	$0.0087^s$
$3^1\text{A}_{\text{g}}$	V <sub>12</sub> 32.3% $\pi_4^2 \rightarrow \pi_5^2,$ 20.6% $\pi_2 \rightarrow \pi_5,$ 11.2% $\pi_4 \rightarrow \pi_7$	6.49	5.80	77.2	-			$8.16^s, 5.90^z$	
$2^1\text{B}_{3\text{g}}$	V <sub>13</sub> 61.0% $\pi_4 \rightarrow \pi_6,$ 14.9% $\pi_3 \rightarrow \pi_5$	8.48	6.17	75.5	-			$6.52^i, 7.68^l, 6.82^p,$ $6.39^s, 6.34^z$ $6.53^z$	
$3^1\text{B}_{3\text{g}}$	R <sub>1</sub> 62.5% $n_2 \rightarrow s$	8.38	6.75	76.3	-				
$1^1\text{B}_{2\text{u}}$	R <sub>2</sub> 61.7% $n_1 \rightarrow s$	8.42	6.83	76.5	0.012	$(7.53^{ph}), \{7.01^{h1}\}?$		$7.10^z$	$0.0038^z$
$3^1\text{A}_{\text{u}}$	V <sub>14</sub> 21.8% $n_2\pi_1 \rightarrow \pi_5^2$ 19.9% $n_2\pi_3 \rightarrow \pi_5\pi_6$ 10.0% $n_2\pi_2 \rightarrow \pi_5^2$	9.28	6.87	74.6	-			$8.11^s, 7.39^z$	
(Fortsetzung auf nächster Seite)									

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab. 5.10: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur				
	wichtigste Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$f$	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$f_{\text{exp}}$	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]	$f_{\text{theor.}}$
$2^1\text{B}_{1\text{u}}$	$\text{V}_{15}$ 25.4% $\pi_1 \rightarrow \pi_5$ , 16.6% $\pi_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 9.6% $\pi_3\pi_2 \rightarrow \pi_5\pi_6$	8.43	6.95	75.7	0.0066			$7.15^f, 7.31^i, 7.57^p$ , $7.44^s, 7.24^z$	$0.19^f, 1.22^p$ , $0.82^s, 0.0297^z$
	$\text{V}_{16}$ 19.4% $\pi_3\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 13.9% $\pi_2 \rightarrow \pi_6$ 13.1% $\pi_4^2 \rightarrow \pi_5^5\pi_6$	7.89	7.00	76.6	0.0046			$6.90^i, 7.61^p, 7.26^s$ , $6.89^z$	$0.110^p, 0.187^s$ , $0.0219^z$
	$\text{V}_{17}$ 61.5% $n_3 \rightarrow \pi_5$ , 14.1% $n_4\pi_4 \rightarrow (\pi_5)^2$	8.59	7.04	76.2	-			$9.35^s$	
$3^1\text{B}_{2\text{g}}$									
$3^1\text{B}_{1\text{u}}$	63.6% $n_2 \rightarrow p_y$ , 11.5% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5p_y$	9.72	7.07	76.4	0.026	$(\sim 7.7^j)$	$(0.03^j)$	$6.86^z$	$0.0127^z$
$4^1\text{B}_{1\text{u}}$	78.1% $\pi_3 \rightarrow \pi_6$	10.31	7.18	74.5	0.693	$7.3^j$ $7.23^f$	$0.81 \pm 0.10^j$ $\sim 0.5^f$	$7.27^f, 8.04^s$ $7.08^z$ $7.08^z$	$1.07^f, 0.404^s$ $0.624^z$
$4^1\text{A}_{\text{g}}$	63.3% $n_1 \rightarrow p_y$ , 11.5% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5p_y$	9.86	7.21	76.6	-				
$3^1\text{B}_{1\text{g}}^{\ddagger}$	$\text{V}_{18}$ 20.0% $n_1\pi_1 \rightarrow \pi_5^2$ , 20.1% $n_1\pi_3 \rightarrow \pi_5\pi_6$	8.59	7.30	77.3	-			$6.95^s, 7.36^z$	
	$\text{R}_5$ 58.1% $n_2 \rightarrow p_x$ , 11.1% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5p_x$	8.42	7.34	76.3	-			$8.11^s, 7.36^z$	
$4^1\text{B}_{3\text{g}}$	56.5% $n_1 \rightarrow p_z$ , 11.5% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5p_z$	9.16	7.46	76.0	-			$7.27^z$	
$4^1\text{B}_{1\text{g}}$	59.2% $n_1 \rightarrow p_x$ , 11.3% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5p_x$	8.56	7.48	76.6	-			$7.33^z$	
$5^1\text{A}_{\text{g}}$	14.2% $\pi_3\pi_4 \rightarrow \pi_5\pi_6$ ,	8.71	7.51	76.4	-			$7.46^z$	

(Fortsetzung auf nächster Seite)

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab. 5.10: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur				
	wichtigste Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$f$	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$f_{\text{exp}}$	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]	$f_{\text{theor.}}$
$3^1\text{B}_{2\text{u}}$	13.3% $\pi_1\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 11.4% $\pi_3^2 \rightarrow \pi_5^2$								
	$60.2\% n_2 \rightarrow p_z$ ,	9.17	7.53	76.1	0.009	$\sim 7.5^j, \{7.53^h\}$	$\sim 0.03^j$	$8.76^s, 7.44^z$	$0.0171^z$
	12.5% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5p_z$								
$5^1\text{B}_{3\text{g}}$	71.1% $n_2n_1 \rightarrow \pi_5\pi_6$	9.62	7.53	75.6	-				
$6^1\text{A}_{\text{g}}$	67.6% $n_1n_2 \rightarrow \pi_5\pi_7$	8.60	7.63	76.7	-			$7.85^z$	
$6^1\text{B}_{3\text{g}}$	12.0% $\pi_2n_1n_2 \rightarrow \pi_5^2\pi_7$								
	51.1% $n_2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$	8.99	7.63	76.4	-			$7.62^z$	
$7^1\text{A}_{\text{g}}$	24.3% $\pi_4 \rightarrow p_x$ ,	10.43	7.67	76.2	-			$8.18^z$	
	16.5% $\pi_4 \rightarrow \pi_7$								
$3^1\text{B}_{3\text{u}}$	11.3% $n_2 \rightarrow d_{yz}$								
	70.4% $\pi_4 \rightarrow s$	8.59	7.76	77.4	0.037	$(7.05^{ph}), \{7.7^j\}?$		$8.01^z$	$0.025^z$
$5^1\text{B}_{1\text{u}}$	61.8% $n_1 \rightarrow d_{yz}$ ,	10.47	7.81	76.4	0.044	$7.8^j$	$0.03^j$	$7.79^z$	$0.0290^z$
	11.2% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5d_{yz}$								
$5^1\text{B}_{1\text{g}}$	73.0% $\pi_3 \rightarrow s$	8.96	7.84	76.6	-			$7.70^z$	
$8^1\text{A}_{\text{g}}$	50.2% $n_2 \rightarrow d_{yz}$ ,	10.69	7.87	75.8	-			$7.91^z$	
	14.5% $\pi_4 \rightarrow p_x$								
$4^1\text{B}_{2\text{u}}$	26.6% $n_2^2 \rightarrow \pi_5\pi_6$ ,	9.39	7.91	75.8	$1.3 \times 10^{-8}$				
	26.3% $n_1^2 \rightarrow \pi_5\pi_6$								
$5^1\text{B}_{2\text{u}}$	63.4% $n_1 \rightarrow d_{x^2-y^2}$	9.01	8.02	76.9	0.00011	$\{7.7^j\}?$		$7.87^z$	$0.00002^z$
$6^1\text{B}_{1\text{g}}$	59.8% $n_2 \rightarrow d_{xz}$	9.28	8.09	75.9	-			$8.02^z$	
$5^1\text{A}_{\text{u}}$	61.4% $n_1 \rightarrow d_{xz}$	9.19	8.20	76.4	-			$7.82^z$	
(Fortsetzung auf nächster Seite)									

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab. 5.10: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur	
	wichtigste Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$f$	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV] $f_{\text{exp}}$ $\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV] $f_{\text{theor.}}$
$4^1\text{B}_{3u}$	$15.5\% n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5 d_{xz}$ $\text{R}_{18} \quad 68.9\% n_1 \rightarrow d_{xy}$	9.46	8.20	76.9	$4.9 \times 10^{-4}$	8.17 <sup>z</sup> 0.0004 <sup>z</sup>
$6^1\text{B}_{2u}$	$14.9\% n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5 d_{xy}$ $\text{R}_{19} \quad 62.3\% n_1 \rightarrow d_{z^2}$	9.26	8.28	77.8	0.0034	8.20 <sup>z</sup> 0.0039 <sup>z</sup>
$7^1\text{B}_{3g}$	$\text{R}_{20} \quad 57.7\% n_2 \rightarrow d_{z^2}$	9.25	8.30	76.9	-	7.94 <sup>z</sup>
$5^1\text{B}_{3u}$	$\text{R}_{21} \quad 66.0\% \pi_3 \rightarrow p_y$	9.56	8.39	76.9	0.018	8.31 <sup>z</sup> 0.0008 <sup>z</sup>
<sup>†</sup> <i>Single root</i> CASSCF-Rechnungen. Alle anderen Singulettzustände wurden aus <i>state averaged</i> CASSCF Rechnungen erhalten (siehe Text). <sup>‡</sup> CASPT2 <i>level shift</i> von 0.4 a.u. Alle anderen Singulettzustände wurden mit einem <i>level shift</i> von 0.3 a.u. berechnet. <sup>a</sup> 0-0-Übergänge der Einkristallabsorption bei 4.2 K aus [201]. <sup>b</sup> 0-0-Übergänge der Einkristallabsorption bei 1.8 K aus [200]. <sup>c</sup> 0-0-Übergänge aus dem Überschalldüsenstrahl Fluoreszenz-Anregungsspektrum aus [213]. <sup>d</sup> Bandenmaximum des Gasphasenspektrums bei Raumtemperatur aus [208]. Der 0-0 Übergang wird auf 4.07 eV extrapoliert. <sup>e</sup> Bandenmaximum des Gasphasenspektrums bei Raumtemperatur aus [208]. Der 0-0 Übergang wird bei 5.12 eV lokalisiert. <sup>f</sup> Absorptionsspektrum in n-Heptan oder Hexafluoroisopropanol bzw. PPP-SCI-Rechnungen aus [171]. <sup>g</sup> Bandenmaxima aus dem Absorptionsspektrum in Cyclohexan aus [197]. Für $1^1\text{B}_{1g}$ und $1^1\text{A}_u$ wird der Wert der nicht aufgelösten Bande (Bande III) in der $1^1n\pi^*$ -Region aufgeführt. <sup>h</sup> Bandenmaxima des EEL-Gasphasenspektrums bei 20 eV Restenergie aus [219]. <sup>i</sup> MCD-Spektrum in n-Hexan bzw. PPP-CI-Rechnung aus [178]. <sup>j</sup> Gasphasenabsorption aus [198]; Bandenmaxima der Valenzzustände wurden aus Abb.2 dieser Arbeit entnommen. <sup>k</sup> <i>Ab initio</i> SCI-Rechnungen mit 256 Konfigurationen aus [181]. <sup>l</sup> CISD+(Davidson) Ergebnisse aus [179].						
						(Fortsetzung auf nächster Seite)

**Tab. 5.10:** (Fortsetzung)

<sup>m</sup>	VB-CI-Rechnungen mit DZ-Basis aus [180].
<sup>o</sup>	CNDO/S-SCI mit 60 Konfigurationen und modifiziertem $\beta^0$ -Parameter für Sauerstoff aus [176].
<sup>p</sup>	CNDO/S-SCI mit 60 Konfigurationen und Mataga-Nishimoto-Näherung für die Zweizentrenintegrale aus [175].
<sup>q</sup>	INDO SCI-Rechnungen mit 40-50 Konfigurationen aus [174].
<sup>r</sup>	HAM/3-CI-Rechnungen aus [272].
<sup>s</sup>	Diese Arbeit. Vertikale Anregungsenergien mit RI-DFT(B3LYP)-SCI und TZP Basissatz an der cc-pVDZ/fc-MP2 Geometrie des GZ. Alle MOs mit MO-Energien über -10 eV wurden in den aktiven Raum mit aufgenommen.
<sup>z</sup>	CASPT2 Rechnungen von PMO [1] (siehe Text).

Oberhalb der beiden  $^1n\pi^*$ -Zustände folgt  $^1B_{3g}(\pi\pi^*)$ . Der Übergang aus dem GZ ist ebenfalls symmetrieverboten, so dass ein Vergleich der berechneten Anregungsenergie  $\Delta E=4.01$  eV mit dem Bandenmaximum bei 4.41 eV im Gasphasenspektrum [208] nicht sinnvoll erscheint. Für einen mutmaßlich dipolverbotenen Übergang, der Intensität nur durch vibronische Kopplung erhält [201], wird in den experimentellen Spektren eine bemerkenswert hohe Intensität beobachtet. Dieses Phänomen wird in Kap.5.3.5.7 genauer untersucht.

Die nächsten berechneten Zustände sind  $2^1A_g$  ( $V_4$ ),  $1^1B_{3u}$  ( $V_5$ ) und  $1^1B_{2g}$  ( $V_6$ ). Von PMO wurden diese Zustände als  $V_4$ ,  $V_7$  und  $V_5$  gefunden (s. Tab.5.10), aber nicht weiter diskutiert. Die Übergänge in die zwei  $g$ -Zustände sind symmetrieverboten. Die Oszillatorstärke für den  $x$ -polarisierten Übergang nach  $1^1B_{3u}$  bei 4.91 eV ist mit  $f = 4.1 \times 10^{-4}$  klein. Interessanterweise wurde ein Übergang aus einem der zwei oberen  $n$ -Orbitale in das zweite unbesetzte  $\pi$ -Orbital ( $\pi_6^*$ ) in der Energieregion zwischen  $1^1B_{3g}$  und  $1^1B_{1u}$  bereits in einer sehr frühen Arbeit von Anno *et al.* [273, 274] vorgeschlagen<sup>9</sup>, doch dann in späteren Zuordnungen [176, 201, 171], die hauptsächlich auf semiempirischen CI-Rechnungen mit Einfachanregungen basierten, vernachlässigt. Die vorliegenden Berechnungen zeigen eine ausgeprägte Stabilisierung von  $1^1B_{3u}$  durch höhere Anregungen. Die führende Konfiguration ist eine Doppelanregung. Um zu zeigen, dass die Vernachlässigung der höheren Anregungen in diesem Fall tatsächlich die wesentliche Fehlerquelle in den früheren Rechnungen darstellt, wurde eine CNDO/S-MRCI-Rechnung unter Berücksichtigung von bis zu Vierfachanregungen durchgeführt. Die daraus erhaltene Anregungsenergie von  $\Delta E = 5.01$  eV liegt nahe am CASPT2-Ergebnis. Umgekehrt liefert eine DFT-CI-Rechnung, in der nur Einfachanregungen berücksichtigt werden, eine beträchtlich höhere Anregungsenergie von 5.87 eV, die den Werten vorangegangener CNDO/S-SCI Rechnungen [175] ähnlich ist. Ungeklärt bleibt die Frage nach einem experimentellen Hinweis auf  $1^1B_{3u}$ . Der Zustand könnte zur nichtverschwindenden Intensität in der Nähe des Bandenursprungs des  $1^1B_{1u}$ -Übergangs beitragen (4.8-5.5 eV). Eine Unterscheidung der beiden Zustände müsste aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarisierung möglich sein ( $1^1B_{3u}$  ist  $x$ -,  $1^1B_{1u}$  ist  $z$ -polarisiert). Nach Kenntnis des Autors wird eine entsprechende Polarisationsinformation in dem fraglichen Spektralbereich lediglich durch das MCD-Spektrum von Meier und Wagnière [178] bereitgestellt, welchem kein Hinweis auf einen  $1^1B_{3u}$ -Zustand entnommen werden kann. Da der MCD jedoch möglicherweise zu schwach ist, um detektiert werden zu können, kann aufgrund dieses Befundes die Existenz des Zustands in der fraglichen Energieregion nicht ausgeschlossen werden.

Die berechnete Energie von 5.09 eV (5.15 in [1]) für die Anregung in  $1^1B_{1u}$  stimmt gut mit dem vorgeschlagenen 0-0-Übergang dieses Übergangs in der Gasphase (5.12 eV [208]) überein, weicht aber um 0.32 eV von dem beobachteten Bandenmaximum bei 5.41 eV [208] ab. Wie von PMO bereits erwähnt wurde, ist die berechnete Oszillatorstärke von ( $>0.6$ ) jedoch etwas zu hoch im Vergleich mit dem experimentel-

<sup>9</sup> An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass Anno als zweites  $\pi^*$ -MO anstatt einem  $a_u$ -MO ein  $b_{3u}$ -MO (nach der Notation dieser Arbeit) erhielt und daher die Zustände als  $A_u$  bzw.  $B_{1g}$  kennzeichnete.



len Durchschnitt von 0.45. Diese Diskrepanz führten PMO primär auf die vibronische Kopplung mit dem benachbarten  $1^1B_{3g}$ -Zustand zurück, was jedoch zweifelhaft erscheint angesichts der Tatsache, dass  $1^1B_{3g}$  lediglich eine Oszillatorstärke von 0.01 besitzt. Neben  $1^1B_{3g}$  kommen wenigstens noch die Zustände  $1^1B_{3u}$  und  $1^1B_{2g}$  in Betracht. Neben der Möglichkeit eines Intensitätsverlustes durch vibronische Kopplung kommen darüber hinaus noch gänzlich unterschiedliche Erklärungsansätze in Frage. An erster Stelle sollten hier methodische Mängel der CASSCF/CASPT2-Prozedur erwähnt werden, die bekanntermaßen Schwierigkeiten bei der genauen Beschreibung Rydberg-Valenz-gemischter Zustände aufweist [87]. Auf diesen Punkt wird in den unten präsentierten MS-CASPT2-Rechnungen weiter eingegangen.

Mehrere Zustände werden in der Region von 5.5 bis 7.5 eV gefunden. Unter diesen befindet sich auch eine Reihe von Rydbergzuständen. Der Hauptanteil der Absorption zwischen 5.7 und 6.3 eV in Abb.5.9 ist zweifelsohne auf Progressionen von  $1^1B_{1u}$  zurückzuführen. Von den anderen Singulettzuständen in dieser Energieregion ( $2^1A_u$ ,  $2^1B_{2g}$ ,  $2^1B_{3u}$ ,  $2^1B_{1g}$ ,  $3^1A_g$ , und  $3^1B_{3g}$ ) ist lediglich der Übergang nach  $2^1B_{3u}$  dipol-erlaubt, dessen berechnete Oszillatorstärke sehr gering ist (Tab.5.10). Es ist jedoch denkbar, dass  $2^1B_{3u}$  und auch die anderen vier Übergänge Intensität durch vibronische Kopplung erhalten. Die Anwesenheit der Valenzzustände  $2^1B_{3g}$  und  $2^1B_{2u}$  in der Energieregion zwischen 6 und 7 eV wurde zuvor anhand der MCD-Spektren [178] vermutet. Es ist wahrscheinlich, dass  $2^1B_{2u}$  auch zur niederenergetischen Flanke der intensivsten Bande des VUV-Spektrums [198] beiträgt, deren Ursprung um 7.0 eV lokalisiert ist.

Der erste Rydbergzustand, der in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde, ist  $3^1B_{3g}$  bei 6.75 eV, dicht gefolgt von  $1^1B_{2u}$  (6.83 eV). Bemerkenswerterweise wurde  $1^1B_{2u}(n_1 \rightarrow s)$  hier im Vergleich zu PMO mit einer um 0.27 eV geringeren Anregungsenergie und mit einer vier Mal größeren Oszillatorstärke erhalten. Es ist somit ebenso wahrscheinlich, dass  $1^1B_{2u}$  anstatt  $3^1B_{3g}$  für die scharfen Banden bei 6.74 eV und 6.90 eV in den VUV-Spektren von 2,6-Dimethyl- bzw. Methyl-PBQ [199] verantwortlich ist. Wird die experimentell beobachtete Bandenverschiebung als Funktion der Substitution betrachtet, so kann der Rydberg- $s$ -Übergang für PBQ- $h_4$  auf  $\approx 7$  eV approximiert werden. In diesem Bereich des VUV-Spektrums ist kein Rydberg-Übergang zu erkennen, was vermutlich auf die zu geringe Oszillatorstärke des Übergangs zurückzuführen ist. Ein Hinweis auf die Lokalisierung des  $1^1B_{2u}$ -Zustands um 7 eV ergibt sich aber aus einer Neuinterpretation des Gasphasen-EEL-Spektrums [219] (s.u.). Der zweite erlaubte Rydbergzustand ist  $3^1B_{1u}(n_2 \rightarrow p_y)$  bei 7.07 eV ( $f = 0.026$ ). Die von Brint *et al.* [198] vorgeschlagene Zuordnung dieses Übergangs zu einem Signal des VUV-Spektrums um 7.7 eV kann daher in Übereinstimmung mit PMO abgelehnt werden.

In Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen [171, 172, 175, 1] kann der Hauptanteil der intensiven ( $f \sim 0.5$ -0.8) VUV-Absorptionsbande um 7.3 eV [171, 198] dem  $1^1B_{1u}$ -Valenzzustand zugeordnet werden, der durch die Anregung  $\pi_3 \rightarrow \pi_6$  dominiert wird. Dieser Zustand wurde in der vorliegenden Arbeit als  $4^1B_{1u}$  bei 7.18 eV mit  $f=0.69$  erhalten. Zwei weitere  $1^1B_{1u}$ -Zustände wurden in derselben Energieregion

gefunden: ein Rydbergzustand ( $3^1B_{1u}$ , 7.07 eV) und ein zweiter Valenzzustand ( $2^1B_{1u}$ ,  $\pi_1 \rightarrow \pi_5$ , 6.95 eV) mit einer geringen Oszillatorstärke ( $f=0.0066$ ). Im Gegensatz zu PMO, aber in Übereinstimmung mit Kuboyama [171] wurde der letztere Zustand *unterhalb* des stark erlaubten  $1^1B_{1u}$ -Zustands erhalten. Allerdings sollte aus der herkömmlichen LS-CASPT2([0]-PT2N)-Prozedur keine Aussage über die Reihenfolge der drei  $1^1B_{1u}$ -Zustände um 7 eV getroffen werden: Die Rechnungen zeigten eine starke Rydberg-Valenz-Mischung der Zustände, und selbst  $1^1B_{1u}$  zeigte einen bemerkenswerten Rydbergcharakter. Die Mischung der Zustände konnte zwar mit der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Methode stark reduziert werden; in Anbetracht der experimentellen Daten [198] erscheint es aber wahrscheinlich, dass die Mischung der Zustände nicht nur ein Artefakt der Rechnung ist. Für eine korrekte Berücksichtigung der Rydberg-Valenz-Mischung wird eine Methode benötigt, die die Zustandswechselwirkung der *dynamisch* korrelierten WFn gestattet. Zu diesem Zweck wurden *Multistate* CASPT2-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse für die Rechnung mit einem LS von 0.3 sind in Tab.5.11 zusammengefasst.

**Tab. 5.11:** MS-CASPT2-Rechnungen der  $1^1B_{1u}$ -Zustände (LS=0.3 a.u.). Die zweite Spalte gibt die Zusammensetzung der PMCAS-Zustände an. Dabei ist dem Gewicht (in %) das Vorzeichen des Koeffizienten der Konfiguration vorangestellt. Die dritte Spalte gibt die Anregungsenergie an, die vierte die Oszillatorstärke (berechnet unter Verwendung des ÜM der PMCAS-Funktionen und der MSCASPT2-Anregungsenergie).

Zustand	wichtigste Konfigurationen			$\Delta E_{\text{MS-CASPT2}}$ [eV]	$f_{\text{PMCAS}}$
$1^1B_{1u}$	(+)	74.8%	$\pi_4 \rightarrow \pi_5$	4.79	0.57
$2^1B_{1u}$	(-)	42.1%	$\pi_3 \rightarrow \pi_6$	6.81	$3.0 \times 10^{-5}$
	(-)	17.6%	$\pi_1 \rightarrow \pi_5$		
	(-)	10.4%	$\pi_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$		
$3^1B_{1u}$	(-)	66.0%	$n_2 \rightarrow p_y$	7.25	$2.7 \times 10^{-2}$
	(+)	11.7%	$n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5p_y$		
$4^1B_{1u}$	(-)	29.3%	$\pi_3 \rightarrow \pi_6$	7.33	0.66
	(+)	14.5%	$\pi_1 \rightarrow \pi_5$		
	(+)	9.2%	$\pi_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$		
$5^1B_{1u}$	(+)	65.8%	$n_1 \rightarrow d_{yz}$	8.01	$4.5 \times 10^{-2}$
	(+)	12.2%	$n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5d_{yz}$		

Die Rechnung bestätigt die Existenz eines weiteren  $1^1B_{1u}$ -Valenzzustands ( $2^1B_{1u}$ ) mit sehr schwacher Oszillatorstärke ( $f=3.0 \times 10^{-5}$ ) *zwischen* den intensiven Übergängen  $1^1B_{1u}(\pi_4 \rightarrow \pi_5)$  und  $4^1B_{1u}(\pi_3 \rightarrow \pi_6)$ , was in der vorliegenden Arbeit – nicht aber in der Arbeit von PMO – bereits mit der herkömmlichen LS-CASPT2-Methode erhalten wurde. Die Projektion der Eigenvektoren der MS-CASPT2-WFn in die Basis

der CASSCF-Zustände ( $\rightarrow$ PMCAS-Zustände, vgl. Kap.3.2.4, Gl.(3.97)) zeigt, welche starke Mischung die CASPT2-WFn durch die Zustandswechselwirkung im *first order interaction space* erfahren (Tab.5.12). Eine zutreffendere Beschreibung für die Valenzzustände  $2^1B_{1g}$  und  $4^1B_{1g}$  ist danach die Charakterisierung als  $(-, -)$ - bzw.  $(-, +)$ -Kombination der Anregungen  $\pi_3 \rightarrow \pi_6$  und  $\pi_1 \rightarrow \pi_5$ .

Aus den MS-CASPT2-Rechnungen kann nicht geklärt werden, ob die zu große Oszillatorstärke, die für den  $1^1B_{1u}$ -Zustand in *single state* CASPT2-Rechnungen gefunden wird, auf eine unzureichende Beschreibung der Rydberg-Valenz-Mischung zurückgeführt werden kann. Zwar wird mit MS-CASPT2 eine geringere Oszillatorstärke ( $f=0.57$ ) erhalten, als in den *single root* Rechnungen ( $f=0.64$ ). Diese Verringerung ist jedoch nicht auf eine signifikante Änderung des ÜM in den PMCAS-Zustand zurückzuführen, sondern fast ausschließlich auf die Energieabsenkung des  $1^1B_{1u}$  Zustands in der MS-CASPT2-Prozedur<sup>10</sup>. Dies legt nahe, dass eine fehlerhafte Rydberg-Valenz-Mischung *nicht* die Ursache für die Überschätzung der Oszillatorstärke ist. Da das ÜM aber nur im Modellraum berechnet wird und die Beschreibung der Rydbergzustände darüber hinaus nur auf einem sehr rudimentären Niveau erfolgt, kann mit der vorliegenden Methode keine entgeltliche Entscheidung getroffen werden. Berechnungen mit einer erweiterten Rydbergbasis und einem erweiterten Konfigurationsraum wären hierfür notwendig.

**Tab. 5.12:** Entwicklungskoeffizienten der  $[1-5]^1B_{1u}$  MS-CASPT2-Zustände in der Basis der CASSCF-Zustände.

CASSCF-Zustände	MS-CASPT2-WFn (PMCAS-Zustände)				
	$1^1B_{1u}$	$2^1B_{1u}$	$3^1B_{1u}$	$4^1B_{1u}$	$5^1B_{1u}$
$1^1B_{1u}$ (64.8% $\pi_4 \rightarrow \pi_5$ )	0.903	-0.214	0.264	0.150	-0.215
$2^1B_{1u}$ (64.8% $n_2 \rightarrow p_y$ )	-0.265	-0.005	0.957	0.053	0.104
$3^1B_{1u}$ (31.9% $\pi_1 \rightarrow \pi_5$ )	0.239	0.676	0.109	-0.688	-0.014
$4^1B_{1u}$ (61.7% $n_1 \rightarrow d_{yz}$ )	0.236	0.044	-0.045	0.099	0.965
$5^1B_{1u}$ (71.4% $\pi_2 \rightarrow \pi_6$ )	0.028	0.704	-0.015	0.701	-0.112

In einer früheren Arbeit [219] wurden zwei Signale des EEL-Spektrums bei 7.05 und 7.53 eV tendenziell den Singulett-Rydbergzuständen  $B_{3u}$  ( $\pi_4 \rightarrow s$ ) bzw.  $B_{2u}$  ( $n_1 \rightarrow s$ ) zugeordnet. Nach den Berechnungen dieser Arbeit müssen beide Zuordnungen revidiert werden. Unter der Annahme, dass die Zustände tatsächlich Rydbergcharakter besitzen und dipolerlaubt sind, lässt sich eine alternative Zuordnung formulieren: Der Übergang bei 7.53 eV, der ebenfalls im VUV Gasphasenspektrum von

<sup>10</sup>Die relativ starke Energieabsenkung von  $1^1B_{1u}$  kann auf die Zunahme von *intruder state* Problemen bei der MS-CASPT2-Methode zurückgeführt werden (vgl. Kap.3.2.4). Die Anregungsenergie des  $1^1B_{1u}$ -Zustands beträgt unter Verwendung derselben *state averaged* CAS-Referenzfunktion, die auch für die MS-CASPT2-Rechnung verwendet wurde, mit der herkömmlichen CASPT2-Methode 5.26 eV.

Brint *et al.* [198] beobachtet wird<sup>11</sup>, wird  $3^1B_{2u} (n_2 \rightarrow p_z, \Delta E_{\text{theor.}}=7.53 \text{ eV})$  zugeordnet. Für die Zuordnung des EELS-Signals bei 7.05 eV bieten sich aus den Rechnungen zwei Alternativen an, der  $1^1B_{2u}(n_1 \rightarrow s)$ -Zustand bei 6.83 eV und  $3^1B_{1u}(n_2 \rightarrow p_y)$  bei 7.07 eV. Basierend auf den Rechnungen kann keine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen getroffen werden, aber die Möglichkeit eines *s*-artigen Übergangs ( $1^1B_{2u}$  oder  $3^1B_{3g}$ ) in der Nähe von 7 eV wurde bereits bei der Diskussion der ersten Rydbergbanden der VUV-Spektren erwähnt (s.o.). Die Zuordnung zu  $1^1B_{2u}$  erscheint somit wahrscheinlicher. Die Nichtbeobachtbarkeit des  $3^1B_{1u}$ -Zustands, für den eine größere Oszillatorstärke berechnet wird, könnte durch die starke Rydberg-Valenz-Wechselwirkung mit den benachbarten  $1^1B_{1u}$ -Zuständen verursacht werden.

In Übereinstimmung mit PMO wird der  $1^1B_{3u}(\pi_4 \rightarrow s)$ - und der  $5^1B_{1u}(n_1 \rightarrow d_{yz})$ -Zustand um 7.80 eV gefunden. Wie von PMO vermutet könnten diese Zustände die ersten Glieder der Rydberg-Doppelseerie sein, die bei dieser Energie beobachtet wird [198]. Die Zuordnung ist jedoch aus zwei Gründen zweifelhaft: Zum einen bleibt das schwache, bei 7.7 eV beobachtete Signal des VUV-Spektrums [198] ohne Zuordnung. Zum anderen müssten, da das Rydberg-Dublett ungefähr mit derselben Aufspaltung über mehrere Glieder der Serie beobachtet wird, die Rydberg- $d_{yz}$ - und die Rydberg-*s*-Serie denselben Quantendefekt ( $\delta_l \approx 0.2\text{--}0.4$ ) besitzen, was sehr unwahrscheinlich ist. Im Rahmen der geschätzten Genauigkeit der Rechnungen ist eine alternative Zuordnung möglich. Hierbei wird  $1^1B_{3u}(\pi_4 \rightarrow s)$  der Bande bei 7.7 eV zugeordnet. Die Rydberg-Doppelseerie bei 7.80 eV wird zwei *d*-Serien zugeordnet, von denen die eine auf  $5^1B_{1u}(n_1 \rightarrow d_{yz})$  basiert. Für die zweite *d*-Serie wurde ein  $1^1B_{2u}$  Zustand vorgeschlagen [198]. Nach den vorliegenden Rechnungen wird  $5^1B_{2u}(n_1 \rightarrow d_{x^2-y^2})$  bei 8.02 eV erhalten, und würde damit dem experimentellen Befund recht gut entsprechen. Die berechnete Oszillatorstärke dieses Übergangs ist jedoch etwas schwach. Der einzige *d*-Zustand mit einer signifikant größeren Oszillatorstärke ist  $6^1B_{2u}(n_1 \rightarrow d_{z^2})$  mit einer berechneten Anregungsenergie von 8.28 eV. Für eine Zuordnung zum Signal bei 7.8 eV erscheint er damit zu hoch.

### 5.3.2.2 Triplettzustände

Der  $1^3B_{1g}$ -Zustand wird 0.058 eV ( $468 \text{ cm}^{-1}$ ) unterhalb von  $1^3A_u$  erhalten (Tab.5.13). Die Zustände werden damit sowohl in der Theorie als auch im Experiment (s. Kap.5.1) sehr nahe beieinander gefunden, weswegen auf eine Extrapolation der Zustandsreihenfolge der geometrisch relaxierten Zustände anhand der berechneten, vertikalen Anregungsenergien verzichtet werden sollte. Auf das Problem der Zustandsreihenfolge wird detaillierter in Kap. 5.3.4 eingegangen. Die  $n\pi^*$ -Zustände werden von  $1^3B_{1u}$  bei 2.57 eV gefolgt. Dies impliziert eine Absenkung von 2.52 eV gegenüber dem entsprechenden Singulettzustand, d.h. eine große Singulett-Triplett-Aufspaltung. Die unerwartet niedrige Anregungsenergie von  $1^3B_{1u}$  wurde bereits in früheren theoretischen

<sup>11</sup>Sowohl Brint als auch PMO [1] platzierten diesen Übergang “um 7.4 eV”, wohingegen eine sorgfältige Inspektion des experimentellen Spektrums (Abb.2 in [198]) eindeutig ein Bandenmaximum oberhalb von 7.5 eV ergibt.

Arbeiten prognostiziert [179, 172, 181]. Trotz der Tatsache, dass der  $1^3B_{1u}$ -Übergang in experimentellen Arbeiten [201, 200, 219] ebenfalls in diesem Energiebereich prognostiziert wird, wurde bisher keine definitive Zuordnung publiziert. Der zweite  $^3\pi\pi^*$ -Zustand ist  $1^3B_{3g}$ . Er wurde tendenziell einer Bande des EEL-Spektrums mit einem Maximum bei 4.37 eV zugeordnet [219]. Nach den vorliegenden Berechnungen muss diese Zuordnung abgelehnt werden. Die Diskussion um die Lokalisierung der  $^3\pi\pi^*$ -Zustände wird in Kap. 5.3.4 fortgesetzt.

Der  $1^3B_{3g}$ -Zustand wird von dem zweiten Triplettzustand von  $B_{1u}$ -Symmetrie gefolgt, der von einer Doppelanregung dominiert wird. Bei 4.83 eV werden  $1^3B_{3u}$  und  $1^3B_{2g}$  gefunden, die – ebenso wie die entsprechenden Zustände in der Singulettmannigfaltigkeit – eng benachbart sind. Der  $1^3A_g$ -Zustand besitzt eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie  $3^1A_g$ , wohingegen der  $2^1A_g$ -Zustand, der von einer Anregung eines ganzen Elektronenpaares dominiert wird, kein Analogon in der Triplettmannigfaltigkeit besitzt. Nach Kenntnis des Autors liegen über diese Zustände keine experimentellen Daten vor.

**Tab. 5.13:** Vertikale Anregungsenergien (in eV) der Triplettzustände von PBQ auf CASSCF- (Spalte CAS) und CASPT2-Niveau (Spalte PT2). Spalte "Ref.W." gibt das Gewicht der Referenzfunktion in der CASPT2-Expansion in % an. Experimentelle Werte werden in Spalte  $\Delta E_{\text{exp}}$  gegeben. Einträge in dieser Spalte, die durch ein Fragezeichen gefolgt werden, sind tendenzielle Zuordnungen. Einträge in runden Klammern sind Zuordnungen, die aufgrund der Berechnungen in dieser Arbeit abgelehnt werden. Einträge in geschweiften Klammern sind Neuordnungen aufgrund der Berechnungen dieser Arbeit.

Zustand	diese Arbeit				Literatur	
	führende Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]
$1^3\text{B}_{1g}^+$	V 67.7% $n_2 \rightarrow \pi_5$ , 8.9% $n_1 \rightarrow \pi_7$ , 8.7% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$	3.97	2.16	77.5	2.31 <sup>a</sup> , 2.313 <sup>e</sup> 2.307 <sup>f</sup> , (2.28 <sup>h</sup> )	3.44 <sup>h</sup> , 2.72 <sup>i</sup> , 2.02 <sup>j</sup> , 2.35 <sup>k</sup> , 1.90 <sup>l</sup> , 2.59 <sup>m</sup> , 2.38 <sup>s</sup> , 2.17 <sup>z</sup>
$1^3\text{A}_u^+$	V 67.8% $n_1 \rightarrow \pi_5$ , 8.8% $n_2 \rightarrow \pi_7$ , 8.1% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$	3.96	2.22	77.6	2.35 <sup>a,f</sup> , 2.32 <sup>b,c,d,n,o</sup> 2.314 <sup>e</sup>	3.68 <sup>h</sup> , 2.94 <sup>i</sup> , 2.07 <sup>j</sup> , 2.52 <sup>k</sup> , 1.93 <sup>l</sup> , 2.67 <sup>m</sup> , 2.52 <sup>s</sup> , 2.27 <sup>z</sup>
$1^3\text{B}_{1u}^+$	V 70.3% $\pi_4 \rightarrow \pi_5$ , 10.2% $\pi_3 \rightarrow \pi_6$	3.85	2.57	78.2	$\approx 2.67$ ? <sup>a</sup> $\approx 3.0$ ? <sup>g</sup>	3.08 <sup>h</sup> , 3.37 <sup>i</sup> , 1.96 <sup>j</sup> , 1.84 <sup>k</sup> , 2.95 <sup>m</sup> , 2.57 <sup>s</sup> , 2.91 <sup>z</sup>
$1^3\text{B}_{3g}^+$	V 68.0% $\pi_3 \rightarrow \pi_5$ , 19.7% $\pi_4 \rightarrow \pi_6$	3.61	3.09	78.6	(4.37 <sup>g</sup> ), { $\approx 3$ <sup>s</sup> }? {4.37 <sup>g</sup> }?	3.88 <sup>h</sup> , 3.50 <sup>i</sup> , 3.15 <sup>j</sup> , 3.46 <sup>k</sup> , 4.04 <sup>m</sup> , 2.71 <sup>s</sup> , 3.19 <sup>z</sup>
$2^3\text{B}_{1u}$	V 81.9% $n_2n_1 \rightarrow (\pi_5)^2$	5.32	4.35	77.0		4.97 <sup>s</sup>
$1^3\text{B}_{3u}$	V 32.0% $\pi_3n_1 \rightarrow \pi_5^2$ , 28.4% $n_2 \rightarrow \pi_6$ , 13.7% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5\pi_6$	7.09	4.83	76.8		7.00 <sup>k</sup> , 5.70 <sup>s</sup>
$1^3\text{B}_{2g}$	V 28.4% $\pi_3n_2 \rightarrow \pi_5^2$ , 26.4% $n_1 \rightarrow \pi_6$	6.57	4.83	75.8		6.80 <sup>k</sup> , 6.38 <sup>m</sup> , 5.95 <sup>s</sup>
$3^3\text{B}_{1u}$	V 38.0% $\pi_3 \rightarrow \pi_6$ , 17.9% $\pi_1 \rightarrow \pi_5$	5.85	5.09	77.0		5.29 <sup>h</sup> , 6.35 <sup>s</sup>
$1^3\text{A}_g$	V 44.4% $\pi_2 \rightarrow \pi_5$ , 29.7% $\pi_4 \rightarrow \pi_7$	5.66	5.26	77.8		3.93 <sup>k</sup> , 5.07 <sup>s</sup>
$2^3\text{A}_u$	V 29.6% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 24.6% $n_2 \rightarrow \pi_7$ , 11.3% $\pi_2n_1 \rightarrow \pi_5^2$	7.47	5.34	76.8		6.43 <sup>h</sup> , 6.46 <sup>s</sup>
$2^3\text{B}_{2g}$	V 42.2% $n_1 \rightarrow \pi_6$ , 33.5% $\pi_3n_2 \rightarrow \pi_5^2$	9.08	5.49	73.8		6.56 <sup>s</sup>

Fortsetzung auf nächster Seite

Tab. 5.13: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur	
	führende Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]
$2^3\text{B}_{1g}$	V 26.2% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 24.1% $n_1 \rightarrow \pi_7$	6.69	5.49	76.5		$6.66^h, 6.02^s$
$2^3\text{B}_{3u}$	V 41.8% $n_2 \rightarrow \pi_6$ , 35.1% $\pi_3 n_1 \rightarrow \pi_5^2$	9.17	5.58	75.2		$6.93^s$
$2^3\text{B}_{3g}$	V 50.5% $\pi_4 \rightarrow \pi_6$ , 24.4% $\pi_3 \rightarrow \pi_5$	8.56	5.60	74.6		$5.70^h, 5.62^s$
$1^3\text{B}_{2u}$	V 28.0% $\pi_3\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 15.8% $\pi_4^2 \rightarrow \pi_5\pi_6$	7.48	6.56	76.1		$8.15^m, 6.59^s$
$3^3\text{B}_{2g}$	V 62.3% $n_3 \rightarrow \pi_5$ , 11.7% $n_4 \rightarrow \pi_7$	8.24	6.62	76.2		$8.85^s$
$3^3\text{B}_{3g}$	R 56.9% $n_2 \rightarrow s$ , 13.0% $n_1 \rightarrow p_z$	7.54	6.63	76.5		
$3^3\text{A}_u$	V 47.2% $\pi_3 n_2 \rightarrow \pi_5\pi_6$ , 13.4% $\pi_3 n_1\pi_4 \rightarrow (\pi_5)^2\pi_6$	8.80	6.83	76.8		$7.98^s$
$2^3\text{B}_{2u}$	R 59.9% $n_1 \rightarrow s$ , 12.7% $n_2 \rightarrow p_z$ , 8.3% $n_2\pi_4 \rightarrow s\pi_5$	7.24	6.87	77.0		
$3^3\text{B}_{1g}$	V 49.1% $\pi_3 n_1 \rightarrow \pi_5\pi_6$ , 10.9% $n_2\pi_3\pi_4 \rightarrow \pi_5^2\pi_6$	8.12	6.92	76.4		$7.27^h, 6.87^s$
$4^3\text{A}_u^\dagger$	V 21.6% $\pi_3 n_2 \rightarrow \pi_4\pi_6$ , 19.1% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$ , 10.6% $\pi_2 n_1 \rightarrow \pi_5^2$	9.23	7.10	78.8		$8.84^s$
$3^3\text{B}_{2u}$	V 37.8% $n_2^2 \rightarrow \pi_5\pi_6$ , 37.1% $n_1^2 \rightarrow \pi_5\pi_6$	9.15	7.19	75.6		$8.65^s$
$2^3\text{A}_g$	R 63.9% $n_1 \rightarrow p_y$ , 10.3% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5 p_y$	9.64	7.28	76.8		
$4^3\text{B}_{1u}$	V 25.1% $\pi_2 \rightarrow \pi_7$ , 16.9% $\pi_2\pi_4 \rightarrow \pi_5^2$	8.17	7.29	76.1		$5.01^k, 8.88^s$
$5^3\text{A}_u$	R 57.0% $n_2 \rightarrow p_x$ , 11.1% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5 p_x$	8.41	7.35	76.2		
$4^3\text{B}_{3g}$	R 46.7% $n_1 \rightarrow p_z$ , 13.0% $n_2 \rightarrow s$ , 10.0% $n_2 \rightarrow d_{-2}$	8.28	7.38	76.5		
$4^3\text{B}_{1g}$	R 59.1% $n_1 \rightarrow p_x$ , 11.2% $n_2\pi_4 \rightarrow \pi_5 p_x$	8.60	7.45	76.5		
$5^3\text{B}_{1u}$	R 69.6% $n_2 \rightarrow p_y$ , 10.5% $n_1\pi_4 \rightarrow \pi_5 p_y$	7.62	7.48	76.3		
$3^3\text{A}_g$	V 74.4% $n_1 n_2 \rightarrow \pi_5\pi_7$	8.29	7.54	77.1		$6.79^s$

Fortsetzung auf nächster Seite



Tab. 5.13: (Fortsetzung)

Zustand	diese Arbeit				Literatur	
	führende Konfigurationen	CAS [eV]	PT2 [eV]	Ref.W. [%]	$\Delta E_{\text{exp}}$ [eV]	$\Delta E_{\text{theor.}}$ [eV]
$4^3\text{B}_{2\text{u}}$	R 57.7% $n_2 \rightarrow p_z$ , 10.7% $n_1 \rightarrow s$	8.05	7.54	76.4		
$3^3\text{B}_{3\text{u}}$	R 68.4% $\pi_4 \rightarrow s$ , 10.5% $\pi_3 \rightarrow p_y$	8.52	7.67	77.4		
$5^3\text{B}_{1\text{g}}$	R 69.8% $\pi_3 \rightarrow s$	8.92	7.69	76.4		
$4^3\text{A}_g$	R 62.3% $n_1 \rightarrow d_{yz}$	10.50	7.82	75.7		
<sup>†</sup>	<i>single root</i> CASSCF-Rechnung; alle anderen Triplettzustände wurden aus <i>state averaged</i> -Rechnungen erhalten.					
<sup>‡</sup>	CASPT2 mit <i>levelshift</i> von 0.4 a.u.; alle anderen Triplettzustände wurden mit einem LS von 0.3 a.u. berechnet.					
<sup>a,b</sup>	0-0 Übergang in Einkristall- bzw. Gasphasenspektren, aus [201].					
<sup>c</sup>	Gasphasen-Absorptionsspektrum bei $\approx 100^\circ\text{C}$ , aus [207].					
<sup>d</sup>	Gasphasen-Emissionsspektrum bei $25^\circ\text{C}$ , aus [209].					
<sup>e</sup>	Phosphoreszenz in Ne-Matrix, aus [217].					
<sup>f</sup>	Phosphoreszenz und ODMR-Spektren von reinen $h_4$ -PBQ Kristallen und $h_x - d_y$ -Mischkristallen, aus [12]. Die Oszillatorstärke von $1^3\text{B}_{1\text{g}}$ beträgt $3 \cdot 10^{-9}$ .					
<sup>g</sup>	Gasphasen-EEL-Spektren, aus [219].					
<sup>h</sup>	Vibronische CNDO-SCI Rechnungen (unter Verwendung von 20 energieselektierten Konfigurationen), aus [172].					
<sup>i</sup>	INDO-SCI Rechnungen mit 40-50 Konfigurationen, aus [174].					
<sup>j</sup>	HAM/3-CI Rechnungen, aus [272].					
<sup>k</sup>	<i>ab initio</i> SCI Rechnungen mit 256 Konfigurationen, aus [181].					
<sup>l</sup>	VB-CI Rechnungen mit DZ-Basis, aus [180].					
<sup>m</sup>	CISD(+Davidson) Rechnungen, aus [179].					
<sup>n</sup>	0-0-Übergang im Gasphasen-Phosphoreszenzspektrum bei $90^\circ\text{C}$ in der Gegenwart von Argon, aus [210].					
<sup>o</sup>	0-0-Übergang in Phosphoreszenz- und Phosphoreszenz-Anregungs-Spektren im Jet, aus [216].					
<sup>s</sup>	RI-DFT(B3LYP)-SCI/TZP, diese Arbeit, siehe auch Legende von Tab.5.10.					
<sup>z</sup>	CASPT2 Rechnung von PMO [1] (siehe Text).					

### 5.3.3 Geometrie der angeregten Zustände

Die auf CASSCF- und DFT-Niveau unter  $D_{2h}$ -Symmetriestriktion optimierten Geometrien der angeregten Zustände  $1^{(1,3)}B_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}B_{3g}$ ,  $1^{(1,3)}A_u$  und  $1^{(1,3)}B_{1u}$  sind in Tab.5.14 aufgeführt. Für alle vier  $n\pi^*$ -Zustände werden stabile Strukturen in  $D_{2h}$  vorausgesetzt<sup>12</sup>. Von den vier betrachteten  $\pi\pi^*$ -Zuständen waren auf CASSCF-Niveau  $1^1B_{3g}$  und  $1^1B_{1u}$  in  $D_{2h}$  instabil. In den DFT-Rechnungen wurde dagegen nur  $1^1B_{1u}$  unter Verwendung der UB1LYP-Methode als  $D_{2h}$ -instabil gefunden. Die Werte, die für die instabilen Zustände unter  $D_{2h}$ -Restriktion erhalten wurden, sind in Tab.5.14 in Klammern wiedergegeben. Die Ergebnisse vorangegangener UHF-Rechnungen mit 3-21G-Basisatz von Ball und Thomson [190] weichen z.T. erheblich von den Rechnungen dieser Arbeit ab. Wie in Kap.5.3.1 bereits für den GZ erwähnt wurde, ist für ein genaues Ergebnis die Verwendung von Elektronenkorrelation und Basisätzen mit Polarisationsfunktionen notwendig. Die Ergebnisse der UHF-Rechnungen werden daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

**$n\pi^*$ -Zustände.** Auf CASSCF-Niveau wird für alle  $n\pi^*$ -Zustände eine Zunahme der CO-Bindungslänge von 0.09 Å erhalten, was in Übereinstimmung mit der Vorstellung einer lokalen  $n(O) \rightarrow \pi^*(CO)$ -Anregung ist. Es ist jedoch offensichtlich, dass eine vollständig lokale Beschreibung zu einfach ist. Die CC-Bindungslängen im Sechsring unterliegen ebenfalls beträchtlichen Änderungen, wobei das Molekül aus der chinoiden GZ-Struktur in eine aromatischere Form übergeht. Dies entspricht völlig den Erwartungen der MO-Theorie, da durch die Anregung das  $\pi_5^*(b_{2g})$ -MO besetzt wird, das dem  $e_{1g}$ -HOMO von Benzol sowie der Ausbildung einer  $\pi$ -Antibindung zwischen C und O entspricht (Abb.5.10(b)). Mehr noch wird aus der theoretischen Betrachtung deutlich, dass eine direkte Beziehung zwischen der Bindungslänge der CO-Bindung und der Aromatizität (=Bindungsangleichung der CC-Bindungen) besteht: Je mehr Elektronendichte aus dem  $n$ -MO in das  $\pi_5^*$ -MO transferiert wird, desto stärker wird der aromatische Charakter des Rings und desto stärker wird der antibindende Charakter der CO- $\pi$ -Bindung. Die Längung der CO-Bindung und die Bindungsangleichung der CC-Bindungen sind folglich parallel verlaufende Phänomene.

<sup>12</sup>Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die entlang  $b_{1u}$ -Moden auftretende Kopplung zwischen den fast entarteten  $1A_u$ - und  $1B_{1g}$ -Zuständen mit beiden quantenchemischen Verfahren unzulänglich beschrieben wird. Die Zustandswechselwirkung fehlt im DFT-Verfahren aufgrund des Eindeterminantencharakters der WF. Die konventionellen DF beschränken sich auf die Berechnung dynamischer Korrelationsbeiträge. Bei der *single root* CASSCF-Optimierung ist die Kopplung zu schwach aufgrund der Tatsache, dass durch die zustandsspezifische MO-Optimierung die Zustände formal energetisch weit voneinander separiert sind. Eine weitere Diskussion erfolgt in Kap.5.3.6.

**Tab. 5.14:** CASSCF- und DFT-Geometrien einiger angeregter Zustände von PBQ im Vergleich zu experimentellen und theoretischen Literaturdaten. Die Geometrien wurden unter  $D_{2h}$ -Symmetrierestriktion erhalten. Geometrieparameter von  $D_{2h}$ -instabilen Spezies sind in Klammern wiedergegeben. (Bezeichnung der Atome entspricht Abb. 1.1a.)

Zustand , Methode/Basissatz <sup>a</sup>	Bindungslänge Å				Bindungswinkel [°]		
	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>
$1^1B_{1g}$ , CASSCF/ANO-L	1.309	1.411	1.381	1.073	120.03	119.94	120.92
$1^1B_{1g}$ , CASPT2, teiloptimiert	1.274	1.435	1.368	1.074	120.50	119.00	121.38
$1^1B_{1g}$ , UB1LYP/cc-pVDZ	1.251	1.460	1.356	1.089	122.24	115.52	121.71
$1^1B_{1g}$ , UB1LYP/cc-pVTZ	1.246	1.454	1.347	1.079	122.21	115.58	121.69
$1^1B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVDZ	1.270	1.468	1.370	1.097	122.20	115.60	121.60
$1^1B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	1.265	1.461	1.360	1.086	122.18	115.64	121.58
$1^1A_u$ , CASSCF/ANO-L	1.307	1.411	1.383	1.074	119.93	120.15	120.96
$1^1A_u$ , CASPT2, teiloptimiert	1.280	1.431	1.370	1.074	119.17	120.42	121.30
$1^1A_u$ , UB1LYP/cc-pVDZ	1.268	1.442	1.375	1.091	120.67	118.66	121.38
$1^1A_u$ , UB1LYP/cc-pVTZ	1.265	1.434	1.366	1.081	120.58	118.84	121.33
$1^1A_u$ , UBLYP/cc-pVDZ	1.286	1.451	1.387	1.099	120.66	118.67	121.32
$1^1A_u$ , UBLYP/cc-pVTZ	1.282	1.443	1.378	1.088	120.57	118.85	121.24
$1^1B_{3g}$ , CASSCF/ANO-L	(1.263)	(1.421)	(1.414)	(1.075)	(122.77)	(114.45)	(119.07)
$1^1B_{3g}$ , UB1LYP/cc-pVDZ	1.251	1.448	1.421	1.093	123.49	113.02	119.70
$1^1B_{3g}$ , UB1LYP/cc-pVTZ	1.247	1.440	1.413	1.082	123.36	113.28	119.63
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVDZ	1.262	1.463	1.434	1.101	123.49	113.02	119.84
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	1.259	1.454	1.426	1.090	123.34	113.32	119.75
$1^1B_{1u}$ , CASSCF/ANO-L	(1.288)	(1.435)	(1.382)	(1.073)	(120.80)	(118.41)	(121.50)
$1^1B_{1u}$ , UB1LYP/cc-pVDZ	(1.278)	(1.445)	(1.389)	(1.091)	(120.91)	(118.17)	(122.01)
$1^1B_{1u}$ , UB1LYP/cc-pVTZ	(1.275)	(1.438)	(1.380)	(1.080)	(120.82)	(118.36)	(121.91)
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ	1.297	1.455	1.402	1.099	120.93	118.14	122.02
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ	1.294	1.447	1.393	1.087	120.83	118.34	121.88
$1^3B_{1g}$ , CASSCF/ANO-L	1.300	1.416	1.376	1.073	120.15	119.69	120.97
$1^3B_{1g}$ , CASPT2, teiloptimiert	1.266	1.441	1.365	1.074	120.60	118.80	121.48
$1^3B_{1g}$ , UB1LYP/cc-pVDZ	1.253	1.458	1.357	1.089	122.15	115.69	121.67
$1^3B_{1g}$ , UB1LYP/cc-pVTZ	1.248	1.452	1.347	1.079	122.13	115.74	121.66
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVDZ	1.272	1.466	1.370	1.097	122.12	115.75	121.57
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	1.266	1.460	1.360	1.086	122.11	115.78	121.54
$1^3B_{1g}$ , ROB1LYP/cc-pVDZ	1.251	1.459	1.357	1.089	122.20	115.59	121.71
6-31G**/UB3LYP <sup>e</sup>	1.257	1.456	1.356	1.083	122.0	115.9	121.7
6-311G**/B3LYP <sup>f</sup>	1.250	1.456	1.352	-	122.2	115.6	-
3-21G/UHF <sup>g</sup>	(1.252)	(1.449)	(1.334)	(1.068)	(122.47)	(115.05)	(121.44)
$1^3A_u$ , CASSCF/ANO-L	1.299	1.415	1.379	1.074	120.00	120.00	121.00
$1^3A_u$ , CASPT2, teiloptimiert	1.275	1.434	1.368	1.074	120.48	119.04	121.36
$1^3A_u$ , UB1LYP/cc-pVDZ	1.270	1.440	1.375	1.091	120.62	118.75	121.35
$1^3A_u$ , UB1LYP/cc-pVTZ	1.266	1.433	1.366	1.081	120.54	118.92	121.30

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Zustand , Methode/Basissatz <sup>a</sup>	Bindungslänge Å				Bindungswinkel [°]		
	C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> , UBLYP/cc-pVDZ	1.288	1.449	1.387	1.099	120.62	118.75	121.30
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> , UBLYP/cc-pVTZ	1.284	1.441	1.378	1.088	120.54	118.92	121.22
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> , ROB1LYP/cc-pVDZ	1.268	1.441	1.375	1.091	120.64	118.71	121.36
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , CASSCF/ANO-L	1.300	1.415	1.395	1.073	120.02	119.96	121.40
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , UB1LYP/cc-pVDZ	1.311	1.423	1.393	1.090	120.28	119.44	121.95
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , UB1LYP/cc-pVTZ	1.308	1.416	1.385	1.080	120.20	119.60	121.84
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , UBLYP/cc-pVDZ	1.311	1.444	1.403	1.099	120.62	118.77	122.01
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , UBLYP/cc-pVTZ	1.309	1.436	1.394	1.087	120.52	118.96	121.87
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> , ROB1LYP/cc-pVDZ	1.312	1.423	1.392	1.090	120.26	119.48	121.97
3-21G/UHF <sup>g</sup>	1.381	1.385	1.380	1.070	119.75	120.50	121.35
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , CASSCF/ANO-L	1.218	1.455	1.427	1.074	122.50	115.00	119.97
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , UB1LYP/cc-pVDZ	1.243	1.452	1.424	1.093	123.59	112.82	119.67
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , UB1LYP/cc-pVTZ	1.239	1.444	1.417	1.082	123.45	113.10	119.62
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , UBLYP/cc-pVDZ	1.257	1.467	1.436	1.101	123.53	112.93	119.84
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , UB1LYP/cc-pVTZ	1.253	1.458	1.428	1.090	123.39	113.23	119.75
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> , ROB1LYP/cc-pVDZ	1.240	1.454	1.424	1.093	123.62	112.76	119.70
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , CASSCF	1.210	1.479	1.343	1.074	121.30	117.40	122.22
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UB1LYP/cc-pVDZ	1.221	1.488	1.344	1.092	121.43	117.13	122.82
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UB1LYP/cc-pVTZ	1.215	1.483	1.334	1.081	121.37	117.26	122.76
Exp. <sup>b</sup>	1.222	1.477	1.322	-	121.1	117.5	-
Exp. <sup>c</sup>	(1.222)	(1.470)	(1.334)	-	(120.0)	(118.2)	-
Exp. <sup>d</sup>	1.225	1.481	1.344	1.089	121.0	118.0	121.4
<sup>a</sup> Berechnungen aus dieser Arbeit, soweit nicht anders notiert.							
<sup>b</sup> Röntgenstrukturdaten; Messung bei Raumtemperatur [195].							
<sup>c</sup> Röntgenstrukturdaten; Messung bei 138 K [264].							
<sup>d</sup> Elektronendiffraktion, aus [265].							
<sup>e</sup> Aus [191].							
<sup>f</sup> Aus [192].							
<sup>g</sup> Aus [190].							

Vor diesem Hintergrund können die CASSCF- mit den DFT-Rechnungen verglichen werden. Die DFT-Rechnungen<sup>13</sup> zeigen für die  $n\pi^*$ -Zustände dieselben Tendenzen wie die CAS-Rechnungen, jedoch ist die CO-Bindungslänge (mittlere Längen-

<sup>13</sup>Im Folgenden wird im Wesentlichen auf die UB1LYP-Ergebnisse Bezug genommen. Die UBLYP-Rechnungen zeigen bezüglich der Zunahme der CO-Bindungslängen und der Angleichung der CC-Ringbindungslängen dieselben Tendenzen wie UB1LYP, wobei allerdings zu beachten ist, dass mit UBLYP die Bindungslängen generell um 0.1-0.2Å länger berechnet werden, als es mit dem hybriden UB1LYP-Funktional der Fall ist (die einzige Ausnahme hiervon stellt die sehr große CO-Bindungslänge im 1<sup>3</sup>B<sub>1u</sub>-Zustand dar, die mit beiden Funktionalen nahezu identisch erhalten wird). Die Überschätzung von Grundzustandsbindungslängen bei Verwendung des UBLYP-Funktional ist ein in zahlreichen Studien beobachtetes Phänomen [275] und scheint nach den vorliegenden Ergebnissen auch auf angeregte Zustände zuzutreffen. Die im Vergleich zu UB1LYP beobachtete Zunahme der CO-Bindungslänge in den UBLYP-Rechnungen geht nicht über das oben genannte, allgemein beobachtete Mass der Bindungslängenzunahme hinaus und sollte daher nicht als Hinweis auf eine bessere Übereinstimmung zwischen

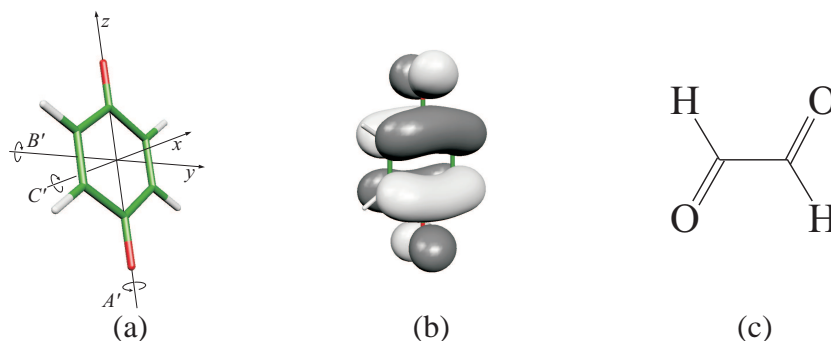
zunahme:  $\approx 0.04\text{\AA}$ ) bzw. die Aromatizität deutlich weniger ausgeprägt. Zudem werden für  $1^{(1,3)}B_{1g}$  und für  $1^{(1,3)}A_u$  etwas unterschiedliche Ergebnisse erhalten: In  $1^{(1,3)}B_{3g}$  ist die CO-Bindungslänge um  $\approx 0.02\text{\AA}$  kürzer als in den  $1^{(1,3)}A_u$ -Zuständen. Weiterhin nimmt in  $1^{(1,3)}B_{1g}$  der C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindungswinkel gegenüber dem GZ ab, wohingegen er im  $1^{(1,3)}A_u$ -Zustand zunimmt, was für  $1^{(1,3)}B_{1g}$  einen geringeren aromatischen Charakter bedeuten würde.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der CASSCF- und DFT-Rechnungen lassen sich durch die verfahrensbedingten Beschränkungen verstehen: Der aktive Raum bei der CASSCF-Geometrieoptimierung umfasste neben besetzten MOs lediglich virtuelle  $\pi^*$ -Orbitale. Damit können dynamische Korrelationsbeiträge nicht erfasst werden, durch die insbesondere eine Stabilisierung der Elektronen in den  $n$ -Orbitalen erwartet werden kann. Auf CASSCF-Niveau wird daher eine Überschätzung der CO-Bindungslänge und eine zu starke Angleichung der CC-Bindungslängen erhalten. Dieser Befund deckt sich auch mit dem bekannten Phänomen, dass in CASSCF-Rechnungen, in deren aktivem Raum nicht alle Valenzorbitale enthalten sind, häufig eine Überbetonung von Strukturen mit Biradikalcharakter gefunden wird [15]. In den DFT-Rechnungen werden dagegen die wesentlichen dynamischen Korrelationsbeiträge erfasst, wohingegen die akkurate Erfassung der statischen Korrelation der angeregten Zustände, von der insbesondere die  $\pi$ -Elektronen profitieren, fragwürdig erscheint: Die derzeit gängigen Dichtefunktionale sind für atomare bzw. molekulare Grundzustände optimiert, bei denen der Multikonfigurations- bzw. Biradikalcharakter zumeist eine geringere Rolle spielt als bei angeregten Zuständen. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, dass bei hybriden DFT-Methoden tendenziell ähnliche Probleme wie bei der HF-Methode auftreten. Für letztere sind Probleme bei der Beschreibung von biradikaloiden Strukturen aufgrund des Eindeterminantenansatzes bekannt [276]. Dies lässt vermuten, dass in der DFT-Rechnung die CO-Bindungslänge und die Aromatizität des Ringes unterschätzt werden. Die wahren Geometrieparameter der Zustände können demnach zwischen denen der CASSCF- und der UB1LYP-Rechnung erwartet werden.

Diese Vermutung wird durch die auf CASPT2-Niveau teilloptimierten  $n\pi^*$ -Geometrien weiter gestützt (Tab. 5.14), die aus den Potentialkurven in Abb. 5.14 (S. 226) in analoger Weise wie für den Grundzustand bestimmt wurden (s. Kap. 5.3.1). Sämtliche Bindungsparameter liegen hier zwischen den CASSCF- und den UB1LYP-Ergebnissen. Auch bezüglich des Unterschiedes zwischen  $A_u$  und  $B_{1g}$  in der CO-Bindungslänge ( $\approx 0.008\text{\AA}$ ) und der Aromatizität des Rings wird mit CASPT2 ein Resultat zwischen dem CASSCF- und dem DFT-Resultat erhalten.

---

CASSCF- und UB1LYP-Ergebnissen im Vergleich zu CASSCF und UB1LYP gedeutet werden. Die UB1LYP Bindungswinkel decken sich weitgehend mit den UB1LYP Bindungswinkeln. In einem Punkt liefern UB1LYP und UB1LYP jedoch qualitativ unterschiedliche Ergebnisse: Im Gegensatz zu CASSCF und UB1LYP sagen die UB1LYP-Rechnungen eine D<sub>2h</sub>-stabile Geometrie des  $1^1B_{1u}$ -Zustands voraus.



**Abb. 5.10:** (a) Zugehörigkeit der Rotationskonstanten  $A'$ ,  $B'$  und  $C'$  zu den Koordinatenachsen  $z$ ,  $y$  und  $x$ . (b)  $\pi^*(2b_{2g})$ -Orbital von PBQ. (c) Glyoxal.

Die berechneten Geometrien können nun mit experimentellen Daten verglichen werden. Ein experimenteller Anhaltspunkt für die Geometrie des  $1^1B_{1g}$ -Zustands kann der Rotationsfeinstruktur des Gasphasenabsorptionsspektrums entnommen werden. Die hieraus von Christofferson und Hollas [277] ermittelten Rotationskonstanten sind in Tab. 5.15 wiedergegeben. Diese können mit theoretisch berechneten Rotationskonstanten verglichen werden, die anhand der Geometrieparameter aus der CASSCF- und der DFT-Rechnung unter der Annahme eines starren Rotators [193] berechnet wurden aus<sup>14</sup>

$$A' = \frac{h}{8\pi^2 c I_{A'}^2}, \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 c I_{B'}^2}, \quad C' = \frac{h}{8\pi^2 c I_{C'}^2}. \quad (5.4)$$

Dabei ist  $I_i = \sum_j m_j r_{ij}^2$  ( $i = A', B', C'$ ;  $r_{ij}$  = Abstand des  $j$ -ten Atoms von der Figurenachse) das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich einer der drei Hauptträgheitsachsen, die aufgrund der  $D_{2h}$ -Symmetrie von PBQ mit den Achsen  $z$ ,  $y$  und  $x$  zusammenfallen (Abb. 5.10(a)).  $A'$  ist die Konstante für die Rotation um die  $z$ -Achse,  $B'$  gehört zur Rotation um  $y$  und  $C'$  zur Rotation um  $x$ . Zusätzliche Information kann aus der Rotationsfeinstruktur von PBQ- $d_4$  erhalten werden [277], bei der allerdings  $B'$  und  $C'$  nicht separat bestimmt werden konnten. Stattdessen wurde ein mittleres Trägheitsmoment  $\bar{B}' = (B' + C')/2$  angegeben.

<sup>14</sup>In einer genaueren Betrachtungsweise muss das Trägheitsmoment als von den Molekülschwingungen abhängig betrachtet werden. Die einfachen Gleichungen für das Trägheitsmoment in (5.4) müssen dann mit Korrekturtermen versehen werden. So gilt etwa für  $A'$

$$A' = \frac{h}{8\pi^2 c I_{A'}^2} - \sum_i^{3N-6} \alpha_i^A \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right). \quad (5.3)$$

Die Korrekturterme sind in den meisten Fällen klein gegen das Trägheitsmoment an der Gleichgewichtsgeometrie, so dass für die folgende qualitative Betrachtung die Beschränkung auf den starren Rotator ausreichen sollte.



**Tab. 5.15:** Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Rotationskonstanten des  $1^1B_{1g}$ -Zustands von PBQ- $h_4$  und PBQ- $d_4$ .

PBQ- $h_4$ , $1^1B_{1g}$ ,	$A'$ (z) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B'$ (y) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$C'$ (x) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Experiment <sup>a</sup>	$0.1837 \pm 0.0001$	$0.05503 \pm 0.00001$	$0.04243 \pm 0.00001$
CASSCF/ANO-L	0.1870	0.05435	0.04211
UB1LYP/cc-pVDZ	0.1831	0.05369	0.04152
UB1LYP/cc-pVTZ	0.1847	0.05427	0.04195
UBLYP/cc-pVDZ	0.1809	0.05263	0.04077
UBLYP/cc-pVTZ	0.1827	0.05323	0.04122

PBQ- $d_4$ , $1^1B_{1g}$	$A'$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\bar{B}' = (B' + C')/2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Experiment <sup>a</sup>	$0.1521 \pm 0.0001$	$0.0470 \pm 0.0001$
CASSCF/ANO-L	0.1552	$0.04648 (= (0.05328 + 0.03967)/2)$
UB1LYP/cc-pVDZ	0.1520	$0.04587 (= (0.05263 + 0.03910)/2)$
UB1LYP/cc-pVTZ	0.1534	$0.04636 (= (0.05321 + 0.03951)/2)$
UBLYP/cc-pVDZ	0.1502	$0.04500 (= (0.05160 + 0.03840)/2)$
UBLYP/cc-pVTZ	0.1517	$0.04551 (= (0.05220 + 0.03884)/2)$

<sup>a</sup> aus [277].

Für die CASSCF-Rechnung wird eine größere Abweichung vom Experiment in der Konstante  $A'$  für die Rotation um  $z$  gefunden. Die berechneten Werte sind jeweils zu groß ( $0.004$  für PBQ- $h_4$  bzw.  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  für PBQ- $d_4$ ), was nach Gl.(5.4) ein zu geringes Trägheitsmoment bedeutet. Dies ist zu einem gewissen Teil auf die zu kurzen CH-Bindungen zurückzuführen. Es lässt sich jedoch leicht abschätzen, dass dies nicht der alleinige Grund sein kann: Wird an der CASSCF- $1^1B_{1g}$ -Geometrie lediglich der CH-Bindungsabstand variiert, so müsste er eine übergroße Länge von  $\approx 1.18 \text{ \AA}$  aufweisen, damit für  $A'$  der experimentelle Wert berechnet wird. Folglich muss die  $C_1$ - $C_2$ -Bindung länger sein, als es von der CASSCF-Rechnung vorhergesagt wird<sup>15</sup>. Die Rotationskonstanten  $B'$  und  $C'$  aus der CASSCF-Rechnung stimmen dagegen etwas besser als die der DFT-Rechnung mit den experimentellen Werten überein. Die zu kleinen Rotationskonstanten  $B'$  und  $C'$  der DFT-Rechnung entsprechen zu großen Trägheitsmomenten für die Rotation um  $y$  bzw.  $x$  und zu großen Abständen der C- oder/und O-Atome von der jeweiligen Figurenachse. Für die UBLYP-Rotationskonstanten entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen, da das Verfahren eine generelle Tendenz zur Erzeugung zu großer Bindungslängen zeigt (s.o.). Abgesehen von diesem systematischen Fehler bei UBLYP kommen für die zu kleinen DFT-Rotationskonstanten

<sup>15</sup>Für ein größeres  $I_{A'}$  muss primär der Abstand von  $C_2$  zur Rotationsachse  $z$  größer sein, als aus CASSCF-Rechnung vorausgesagt wird. Die obige Folgerung ergibt sich unter der sinnvollen Annahme, dass keine extremen Veränderungen des  $C_6$ - $C_1$ - $C_2$ -Bindungswinkels auftreten.



$B'$  und  $C'$  verschiedene Ursachen in Betracht, weswegen nur Spekulationen angestellt werden können. Die wahrscheinlichste Vermutung ist, dass mit DFT der  $C_6-C_1-C_2$ -Bindungswinkel zu klein berechnet wurde. Der bereits für den Grundzustand zu klein berechnete Winkel, vermindert sich in der UB1LYP/cc-pVTZ-Rechnung nochmals auf  $115.58^\circ$ . Dies entspricht einer Überbetonung des chinoiden Charakters des  $1^1B_{1g}$ -Zustands. Eine Verschiebung der  $C_1$ -Atome in Richtung des Molekülzentrums würde die Diskrepanz zwischen den experimentellen und DFT-Rotationskonstanten vermindern. Weiterhin würde die CO-Bindungslänge zunehmen und der aromatische Charakter des Zustands verstärkt werden, was in Übereinstimmung mit den Folgerungen des vorangegangenen Absatzes ist. Für den  $1^1B_{1g}$ -Zustand kann demnach die CO-Bindungslänge auf etwa  $1.28\text{\AA}$  (Mittelwert zwischen CAS- und DFT-Ergebnis) geschätzt werden. Dies entspricht einer Verlängerung um  $0.06\text{\AA}$  gegenüber dem GZ, was in guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Verlängerung der CO-Bindungen um  $0.05(\pm 0.04)\text{\AA}$  in Glyoxal (s. Abb. 5.10(c)) ist [277]. Die aus dem Experiment gefolgerte, starke Reduktion des  $H_1-C_2-C_3$ -Bindungswinkels um  $12^\circ$  [207] bzw.  $5^\circ$  [277] muss anhand der Rechnungen abgelehnt werden, bei denen nur eine Reduktion um  $1.3^\circ$  (CAS) oder  $1.1^\circ$  (DFT) gefunden wird.

Auch eine Reihe weiterer Interpretationen experimenteller Arbeiten müssen anhand der vorliegenden Rechnungen abgelehnt werden:

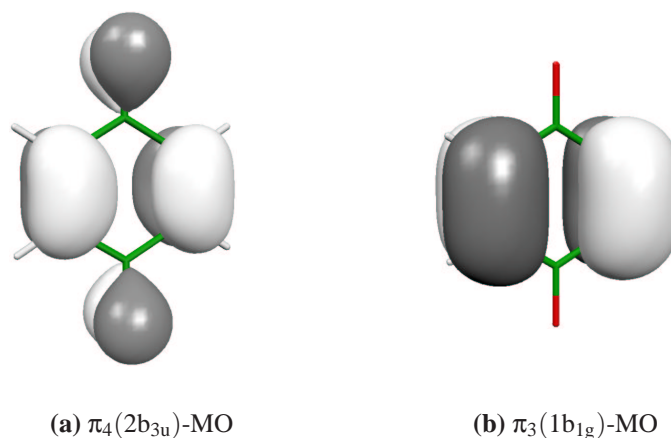
- Eine Verzerrung des  $1^3B_{1g}$ -Zustands in eine  $C_{2h}$ -Sesselform als *rein molekularer* Effekt wurde von Lichtenbelt *et al.* [228] aus EPR- und ENDOR-Messungen bei tiefer Temperatur am PBQ-Einkristall postuliert. Dies wird durch die vorliegenden Rechnungen nicht bestätigt. Moden von  $b_{2g}$ -Symmetrie überführen das  $D_{2h}$ -symmetrische Molekül in eine  $C_{2h}$ -Sesselform. Keine der Moden wird mit einer imaginären Frequenz erhalten. Im Gegenteil wird für die  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände sogar ein Anstieg der Wellenzahl der niederfrequentesten  $b_{2g}$ -Mode  $\nu_{29}$  um  $60\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  postuliert. Auch widerspricht der in [228] geäußerte Vorschlag, PBQ in  $1^3B_{1g}$  als Formaldehyd-Dimer aufzufassen, bereits einer simplen MO-Betrachtung: Mit der Anregung in  $\pi_5^*$  ist eine Zunahme des aromatischen Charakters und damit die Bevorzugung einer planaren Struktur zu erwarten. Sollte tatsächlich eine Sesselform vorliegen, so muss dies auf einen Kristalleffekt zurückzuführen sein. Dieser Schluss ist in Übereinstimmung mit der Untersuchung von Loo und Francis [230] die in Mischkristallen keinen Hinweis auf einen statisch verzerrten  $1^3B_{1g}$ -Zustand fanden. Die Zurückführung auf einen Kristalleffekt erscheint auch deswegen wahrscheinlich, weil in den jüngsten Röntgenstrukturdaten bei tiefen Temperaturen bereits eine statische Verzerrung des GZ gefunden wurde [264].
- Goodman und Brus [217] kamen zu dem Ergebnis, dass die Änderung der CO-Bindungslänge zwischen GZ und  $1^3A_u$  nur gering ist. Dieser Schluss wurde aus der Beobachtung nur schwacher  $a_g$ -Moden ohne Progressionen in dem S-T-Anregungsspektrum der Ne-Matrix abgeleitet. Die Rechnungen zeigen dagegen eine ausgeprägte Verlängerung der CO-Bindung im  $1^3A_u$ -Zustand. Dies

ist in Übereinstimmung mit Hollas' Beobachtungen von langen Progressionen im Gasphasenabsorptionsspektrum von PBQ [207].

- Veenvliet und Wiersma [12] verglichen ihr Einkristall-Phosphoreszenzspektrum von  $1^3B_{1g}$  mit der Gasphasenemission (PBQ/Toluol-Gemisch) von  $1^3A_u$  [209]. Aus ausgeprägteren Progressionen im  $1^3A_u$ -Spektrum schlossen die Autoren auf einen großen Unterschied in der CO-Bindungslänge von  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$ . Hier stellt sich die Frage, was unter "groß" zu verstehen ist. Der Befund deckt sich nicht mit den CASSCF-Rechnungen, in denen eine fast identische CO-Bindungslänge für die beiden  $^3n\pi^*$ -Zustände erhalten wird. Verlässlicher dürfte das CASPT2-Ergebnis sein, nach dem ein moderater Unterschied von etwa  $0.01\text{\AA}$  prognostiziert wird. Es ist unwahrscheinlich, dass die Differenz größer als  $0.02\text{\AA}$  (DFT-Ergebnis) ist. Da vibronische Spektren extrem empfindlich bezüglich der Molekülgeometrie sind, mag diese Differenz ausreichen, um die beobachteten Phänomene zu erklären. Bei der Betrachtung solch geringer Unterschiede können jedoch auch andere Effekte, wie z.B. intermolekulare Wechselwirkungen, eine wesentliche Rolle spielen.

Die scheinbar widersprüchlichen Resultate zwischen Berechnungen und Experimenten lassen sich miteinander unter der Annahme vereinbaren, dass die  $n\pi^*$ -Zustände von PBQ extrem empfindlich bezüglich intermolekularer Störungen sind. Eine weitere Bestätigung dieser These ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Spektren in verschiedenen Phasen sehr unterschiedlich sind. Wie in Kap.5.3.4 gezeigt werden wird, kann die energetische Reihenfolge der nahezu entarteten Zustände leicht durch relativ geringe Änderungen in der Molekülgeometrie vertauscht werden. Aus diesem Grund sollten aus dem Vergleich von Spektren in verschiedenen Phasen keine *allgemeinen* Schlüsse bezüglich der Geometrie der  $n\pi^*$ -Zustände gezogen werden.

**$\pi\pi^*$ -Zustände.** Die geometrischen Änderungen der  $\pi\pi^*$ -Zustände lassen sich – ähnlich wie die Änderungen der  $n\pi^*$ -Zustände – durch eine einfache MO-Betrachtung verstehen. Die Anregung in das  $\pi_5^*$ -MO bewirkt eine Zunahme des aromatischen Charakters (Bindungslängenangleichung) des Rings und eine Bindungsverlängerung der CO-Bindung. Da bei der Anregung ein Elektron aus einem bindenden  $\pi$ -MO entfernt wird, ist die Summe der Bindungslängen des Rings größer als bei den  $n\pi^*$ -Zuständen. Bei den  $1^{(1,3)}B_{1u}$ -Zuständen erfolgt die Anregung aus dem  $\pi_4$ -MO (Abb.5.11(a)), das zwischen dem C- und dem O-Atom bindenden Charakter aufweist. Für diese Zustände resultiert eine deutlichere CO-Bindungsaufweitung als für die  $1^{(1,3)}B_{3g}$ -Zustände. Dies wird besonders deutlich für  $1^3B_{1u}$ , bei dem die CO-Bindungsaufweitung und der aromatische Charakter noch stärker ausgeprägt zu sein scheinen, als bei den  $n\pi^*$ -Zuständen (s. Tab.5.14). Der stark aromatische Charakter von  $1^3B_{1u}$  erklärt auch die ausgeprägte Energieabsenkung dieses Triplettzustands im Vergleich zum entsprechenden Singulettzustand.

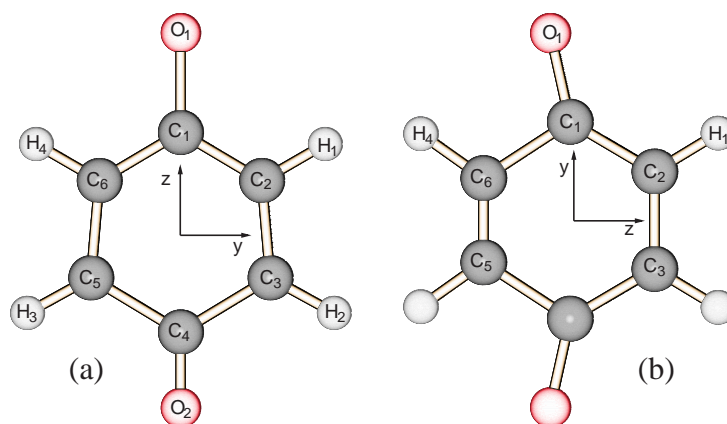


**Abb. 5.11:**  $\pi$ -MOs von PQB, aus denen bei Anregung in die Zustände  $1^1B_{1u}$  bzw.  $1^1B_{3g}$  ein Elektron entfernt wird.

Für die  $1^{(1,3)}B_{3g}$ -Zustände wird überwiegend eine starke Aufweitung der  $C_2=C_3$ -Bindung gefunden. Dies korrespondiert mit der Entfernung eines Elektrons aus dem  $\pi_3$ -MO (Abb. 5.11(b)), das vorwiegend auf den  $C=C$ -Bindungen lokalisiert ist. Auch die deutliche Abnahme des  $C_6-C_1-C_2$ -Bindungswinkels ( $3-5^\circ$  gegenüber dem GZ) kann im MO-Bild verstanden werden: Durch die Entfernung eines Elektrons aus  $\pi_3$  wird der Antibindungscharakter zwischen den parallelen  $C=C$ -Doppelbindungen vermindert.

Ein erstaunliches Ergebnis ist dagegen die  $D_{2h}$ -Instabilität der Zustände  $1^1B_{1u}$  und  $1^1B_{3g}$ , die auf CASSCF-Niveau gefunden wird. Die Verzerrung von  $1^1B_{1u}$  wird entlang einer  $b_{2u}$ -Mode mit einer imaginären Frequenz von  $i1254\text{ cm}^{-1}$  initiiert.  $1^1B_{3g}$  besitzt eine Instabilität entlang einer  $b_{1u}$ -Mode ( $i1530\text{ cm}^{-1}$ ). Experimentelle Hinweise auf eine Verzerrung von  $1^1B_{1u}$  wurden aus der Abwesenheit eines ausgeprägten 0-0-Übergangs im PBQ-Spektrum abgeleitet, wohingegen mit zunehmender Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor der 0-0-Übergang zum intensivsten vibronischen Signal wird [208]. Wegen des erhöhten Raumbedarfs der Chloratome ist eine *in plane*-Verzerrung der substituierten Benzochinone aus  $D_{2h}$  unwahrscheinlicher. Es wurde auch gefolgert, dass  $1^1B_{1u}$  eine benzolartige Struktur aufweist [208, 201], was durch die vorliegenden Rechnungen ebenfalls bestätigt wird (Angleichung der  $C=C$ - und  $C-C$ -Bindungslängen in Tab. 5.14).

Sowohl für  $1^1B_{1u}$  als auch für  $1^1B_{3g}$  wurden auf CASSCF-Niveau stabile Strukturen in  $C_{2v}$  gefunden. Unter Verwendung der üblichen Achsenwahl [278] (Abb. 5.12) fallen beide Zustände unter IRREP  $B_2$ . Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden jedoch die Zustandsbezeichnungen aus  $D_{2h}$  beibehalten und in Anführungsstriche gesetzt, wenn auf die verzerrten Zustände Bezug genommen wird. Die Ergebnisse der CASSCF-Rechnungen sind in Tab. 5.16 aufgelistet und in Abb. 5.12 schematisch visualisiert. Um einen Eindruck von der Art der Verzerrung zu geben, wurden die Abweichungen der beiden Zustände von  $D_{2h}$  in Abb. 5.12 übertrieben dargestellt.

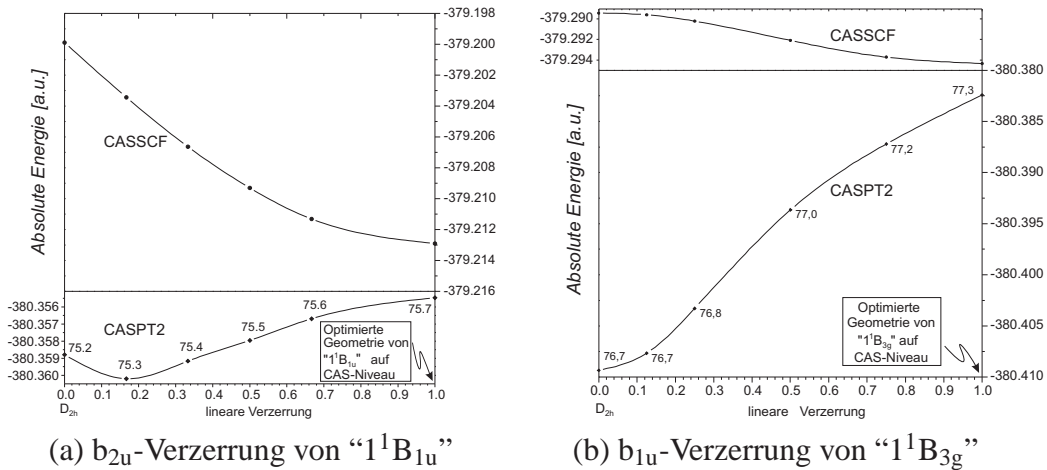


**Abb. 5.12:** CASSCF-Geometrien der beiden  $^1\pi\pi^*$ -Zustände. (a) “ $1^1B_{3g}$ ”; (b) “ $1^1B_{1u}$ ”. Die Verzerrung wurde übertrieben dargestellt (siehe Text).

**Tab. 5.16:** CASSCF-Geometrieparameter der unter  $C_{2v}$ -Symmetriestriktion optimierten Zustände “ $1^1B_{3g}$ ” und “ $1^1B_{1u}$ ”. Bindungslängen  $d$  in Å, Bindungswinkel  $\angle$  in  $^\circ$ .

	Zustand	
	$1^1B_2$ $\hat{=}$ “ $1^1B_{3g}$ ”	$2^1B_2$ $\hat{=}$ “ $1^1B_{1u}$ ”
$d(C_1-O_1)$	1.368	1.283
$d(C_1-C_2)$	1.389	1.418
$d(C_2-C_3)$	1.431	1.408
$d(C_3-C_4)$	1.451	1.418
$d(C_1-C_6)$	1.389	1.455
$d(C_5-C_6)$	1.431	1.357
$d(C_4-O_2)$	1.218	1.283
$d(C_2-H_1)$	1.075	1.073
$d(C_3-H_2)$	1.074	1.073
$d(C_6-H_4)$	1.075	1.073
$\angle(O_1-C_1-C_2)$	120.70	122.60
$\angle(C_6-C_1-C_2)$	118.60	118.74
$\angle(C_1-C_2-C_3)$	121.42	120.48
$\angle(C_2-C_3-C_4)$	122.61	120.48
$\angle(C_3-C_4-C_5)$	113.34	118.74
$\angle(C_5-C_6-C_1)$	121.42	120.78
$\angle(O_2-C_4-C_3)$	123.33	122.60
$\angle(C_1-C_2-H_1)$	119.27	118.30
$\angle(C_4-C_3-H_2)$	117.95	118.30
$\angle(C_1-C_6-H_4)$	119.27	117.04

Angesichts dieser Eigenartigkeit müssen die CASSCF-Ergebnisse kritisch hinterfragt werden. Aus früheren Geometrieoptimierungen [279] ist bekannt, dass die CASSCF-Prozedur oftmals zu einer Überschätzung der Stabilität von verzerrten Geometrien neigt, wenn der aktive Raum überwiegend aus  $\pi$ -MOs besteht. Zusätzliche Berücksichtigung von  $\sigma$ -Korrelation auf CASPT2-Niveau korrigiert dieses Fehlverhalten zum Teil. Da die vollständige Untersuchung des Problems auf CASPT2-Niveau aufgrund des Aufwands nicht in Betracht kam, wurde die CASPT2-Energie lediglich an einigen Punkten des linear approximierten  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ -Relaxationspfades von " $1^1B_{1u}$ " und " $1^1B_{3g}$ " berechnet. Als Startgeometrie wurde dabei auf diejenigen  $D_{2h}$ -Geometrien zurückgegriffen, an denen für den jeweiligen Zustand die niedrigste CASPT2-Energie resultierte. Für " $1^1B_{3g}$ " war dies die CASSCF-optimierte  $1^1B_{3g}$ -Geometrie. Für " $1^1B_{1u}$ " ergab sich an der vertikalen MP2/cc-pVDZ-Geometrie eine niedrigere CASPT2-Energie als an der CASSCF-optimierten  $1^1B_{1u}$ -Geometrie. Die Endgeometrien waren die jeweiligen CASSCF-optimierten  $C_{2v}$ -Geometrien von " $1^1B_{3g}$ " bzw. " $1^1B_{1u}$ ". Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 5.13 wiedergegeben. Danach besitzt " $1^1B_{1u}$ " tatsächlich eine (geringfügige) Verzerrung von  $D_{2h}$ , wohingegen für " $1^1B_{3g}$ " bei Verzerrung aus  $D_{2h}$  kein lokales Minimum gefunden wird. Aus der Abbildung wird auch deutlich, dass die auf CASSCF-Niveau prognostizierte Stabilisierung für " $1^1B_{3g}$ " nur gering ist. Eine definitive Entscheidung, ob eine  $C_{2v}$ -Verzerrung der Zustände vorliegt oder nicht, kann allerdings nicht getroffen werden, da die Rechnungen nur an CASSCF-optimierten Punkten der PES und nicht an CASPT2-optimierten Punkten durchgeführt wurden.



**Abb. 5.13:** CASSCF(12,10)- und CASPT2-Potentialkurven für die lineare Verzerrung der  $1^1\pi\pi^*$ -Zustände entlang ihres  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ -Relaxationspfades. Zahlen an den CASPT2-Kurven geben das Referenzgewicht des CAS-Zustands in der CASPT2-Expansion an. Für " $1^1B_{1u}$ " resultiert auf CASPT2-Niveau eine geringfügige Stabilisierung bei einer Verzerrung von 0.16, für " $1^1B_{3g}$ " wird auf CASPT2-Niveau keine stabile  $C_{2v}$ -Struktur gefunden.

Ebenso wie die CASPT2-Rechnungen liefern auch die UB1LYP-Rechnungen unter  $D_{2h}$ -Symmetriestriktion einen  $D_{2h}$ -instabilen " $1^1B_{1u}$ "-Zustand und einen  $D_{2h}$ -stabilen " $1^1B_{3g}$ "-Zustand. In Übereinstimmung mit dem CASSCF-Ergebnis wird für " $1^1B_{1u}$ " dabei eine imaginäre Frequenz für eine  $b_{2u}$ -Mode ( $i1210\text{ cm}^{-1}$  mit UB1LYP/cc-pVDZ,  $i1802\text{ cm}^{-1}$  mit UB1LYP/cc-pVTZ) erhalten. Da " $1^1B_{1u}$ " bei einer Verzerrung in  $C_{2v}$  nicht mehr der niedrigste Zustand in seiner IRREP ist ( $2B_2$ ), konnte er auf UB1LYP-Niveau nicht vollständig geometrioptimiert werden. Auf UBLYP-Niveau werden für  $1^1B_{1u}$  und  $1^1B_{3g}$   $D_{2h}$ -stabile Strukturen gefunden, allerdings besitzen hier die  $b_{2u}$ -Moden von  $1^1B_{1u}$  ( $\nu_{18}$ ,  $\nu_{19}$  und  $\nu_{20}$ ) erheblich niedrigere Frequenzen als die entsprechenden CASSCF-Moden und deuten somit die auf CAS-Niveau beobachtete Instabilität an.

Zusammenfassend kann als Ergebnis dieser Untersuchungen festgehalten werden, dass für eine Interpretation der vibronischen Spektren von PBQ für beide  $1^1\pi\pi^*$ -Zustände eine  $C_{2v}$ -Verzerrung in Erwägung gezogen werden muss. Die Verzerrung von " $1^1B_{1u}$ " ist dabei wahrscheinlich, die von  $1^1B_{3g}$  eher unwahrscheinlich.

### 5.3.4 Adiabatische Anregungsenergien

Zur Untersuchung des Geometrieinflusses auf die Anregungsenergien der acht Zustände des vorangegangenen Abschnittes wurden CASPT2-Rechnungen unter Verwendung der Rydbergbasis aus Kap.5.2.3 an den CASSCF optimierten Geometrien durchgeführt. Die adiabatischen Anregungsenergien sind in Tab.5.17 aufgeführt. Sie wurden aus der Differenz zur CASPT2-Energie des GZ an der Referenzgeometrie berechnet. Diese Vorgehensweise ist nicht optimal. Wünschenswert wäre eine Berechnung an Geometrien, die unter Berücksichtigung eines Großteils an statischer und dynamischer Korrelation erhalten wurden und bei denen die vibronische Wechselwirkung wenigstens zweier Zustände explizit berücksichtigt wird. Für ein Molekül von der Größe des PBQ sind solche Berechnungen derzeit jedoch kaum möglich, so dass lediglich die CASPT2-Energien an einigen ausgewählten Punkten berechnet werden können. Die Nullpunktsenergie (*zero point energy*, ZPE)-Korrektur für die Zustände, wurde aus den skalierten CASSCF-Frequenzen (Tab.5.19, S.247) berechnet.

Alternativ wurden adiabatische Anregungsenergien mit den Dichtefunktionalen UB1LYP und UBLYP unter Verwendung der Basissätze cc-pVDZ und cc-pVTZ berechnet. Die Anregungsenergie wurde hierbei als Differenz zwischen dem mit dem jeweiligen Funktional geometrioptimierten Grund- und angeregten Zustand berechnet. In Tab.5.17 sind exemplarisch die Ergebnisse für die Rechnungen mit cc-pVTZ-Basissatz angegeben, darüber hinaus die ZPE-Korrektur aus den skalierten UB1LYP/cc-pVTZ-Frequenzen (Tab.5.19). Aus dem Vergleich mit den experimentellen Werten wird offenbar, dass die DFT-Verfahren nicht für eine akkurate Berechnung von Anregungsenergien geeignet sind. Die Anregungsenergien sind durchgängig zu niedrig und die adiabatischen Anregungsenergien von  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  entsprechen nicht der experimentellen Reihenfolge. Die größten Fehler treten bei UBLYP auf, wo Abweichungen um 0.8 eV für die  $n\pi^*$ -Übergänge und bis zu 2.3 eV für die  $\pi\pi^*$ -Übergänge gefunden



**Tab. 5.17:** Adiabatische (Spalten “ad”) und vertikale (Spalten “vert”) Anregungsenergien der mit verschiedenen Verfahren berechneten Singulett- und Triplettzustände ohne ZPE-Korrektur. Spalten “ $\Delta ZPE$ ” geben die verfahrensspezifischen ZPE-Korrekturen an. Spalte “exp.” zeigt Zuordnungen von 0-0-Übergängen aus vorangegangenen Arbeiten. In Klammern gesetzte Zahlen geben Zuordnungen an, die nicht kompatibel mit den Rechnungen dieser Arbeit sind. Alle Energien sind in eV angegeben. Spalte “ $\langle \hat{S}^2 \rangle$ ” zeigt den Erwartungswert des Spinoperators  $\hat{S}^2$  mit der Slaterdeterminante aus KS-Orbitalen.

1A0 Origin:															
CASSCF		CASPT2		DFT-SCI		UBILYP		ROBILYP		UBILYP		UBLYP		exp.	
ANO-L		ANO-L		TZP		cc-pVDZ		cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVTZ		(0-0)	
ad <sup>a</sup>	ad <sup>b</sup>	vert <sup>b</sup>	$\Delta ZPE^c$	ad <sup>d</sup>	ad <sup>e</sup>	$\langle \hat{S}^2 \rangle$	ad <sup>e</sup>	ad <sup>e</sup>	vert <sup>e</sup>	$\Delta ZPE^f$	ad <sup>e</sup>	vert <sup>e</sup>	$\Delta ZPE^f$		
Singulettzustände															
1 <sup>1</sup> A <sub>u</sub>	2.94	2.06	2.43	-0.0323	2.82	2.31	1.0117	-	2.36	2.66	-0.0363	1.71	2.10	-0.0442	2.479 <sup>g</sup>
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	2.99	2.17	2.39	-0.0373	2.93	2.29	1.0105	-	2.32	2.43	-0.0622	1.66	1.86	-0.0639	2.485 <sup>g</sup>
1 <sup>1</sup> B <sub>3g</sub> <sup>‡</sup>	5.22	3.57	4.01	-	-	3.08	1.0419	-	3.09	3.61	-0.0610	2.88	3.48	-0.1350	(4.07 <sup>h</sup> )
“1 <sup>1</sup> B <sub>3g</sub> ”	5.08	4.33	4.01	-0.0994	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub> <sup>‡</sup>	7.33	4.99	5.09	-	-	3.51	1.0049	-	3.55	3.94	-	2.87	3.38	-0.0867	5.12 <sup>h</sup>
“1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub> ”	7.31	4.87	5.09	-0.0187	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triplettzustände															
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub>	2.86	1.89	2.22	-0.0291	2.36	2.13	2.0227	2.25	2.20	2.51	-0.0329	1.57	1.97	-0.0433	2.314 <sup>i</sup>
1 <sup>3</sup> B <sub>1g</sub>	2.91	2.01	2.16	-0.0343	2.43	2.12	2.0207	2.22	2.15	2.28	-0.0343	1.53	1.73	-0.0628	2.313 <sup>i</sup>
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub>	3.28	2.79	3.09	-0.0127	-	2.79	2.0179	2.87	2.79	3.31	-0.0081	2.63	3.22	-0.0229	(4.0 <sup>j</sup> )
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub>	2.67	2.14	2.57	-0.1759	-	2.12	2.0117	2.29	2.28	2.96	-0.0932	2.30	2.93	-0.0833	≈ 2.5 <sup>j</sup>
<sup>a</sup> CASSCF(12,10)-Ergebnisse mit ANO-L Basis ohne Rydbergfunktionen. // <sup>b</sup> Berechnet mit ANO-L+Rydberg-Basis aufbauend auf CAS-Rechnung im erweiterten (14,14)-AS. // <sup>c</sup> Differenz der Nullpunktsenergien (ZPE <sub>angeregter Zustand</sub> − ZPE <sub>GZ</sub> ). Diese wurden unter Verwendung der skalierten CASSCF-Frequenzen aus Tab. 5.19 berechnet. // <sup>d</sup> “adiabatische” RI-DFT(B3LYP)-SCI/TZP Anregungsenergien (Differenz zwischen Energien an GZ-Referenzgeometrie und CASSCF-Geometrien der angeregten Zustände). // <sup>e</sup> adiabatische (ad.) bzw. vertikale (vert.) DFT-Anregungsenergien unter Verwendung der mit dem jeweiligen DFT-Verfahren optimierten Geometrien. // <sup>f</sup> Differenz der Nullpunktsenergien (ZPE <sub>angeregter Zustand</sub> − ZPE <sub>GZ</sub> ). Diese wurde unter Verwendung der jeweiligen, skalierten DFT-Frequenzen aus Tab. 5.19 berechnet. // <sup>g</sup> Jet, aus [213]. // <sup>h</sup> Gasphasenabsorption, aus [208]. // <sup>i</sup> Ne-Matrix, aus [217]. // <sup>j</sup> EELS in Gasphase, aus [219]. Die Ursprünge wurden aus Abb.5 dieser Arbeit extrahiert. Der Ursprung der Bande, die mutmaßlich 1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> enthält, ist um 2.5 eV lokalisiert. Der Ursprung von 1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> wurde vom Experimentator jedoch einer Schulter bei ≈ 2.7 eV zugeordnet, da bei niedrigeren Energien die 1 <sup>3</sup> ππ*-Zustände vermutet wurden. // <sup>‡</sup> CASSCF-optimierte Geometrie unter D <sub>2h</sub> -Symmetrierestriktion.															

<sup>a</sup> CASSCF(12,10)-Ergebnisse mit ANO-L Basis ohne Rydbergfunktionen. // <sup>b</sup> Berechnet mit ANO-L+Rydberg-Basis aufbauend auf CAS-Rechnung im erweiterten (14,14)-AS. // <sup>c</sup> Differenz der Nullpunktsenergien ( $ZPE_{\text{angeregter Zustand}} - ZPE_{\text{GZ}}$ ). Diese wurden unter Verwendung der skalierten CASSCF-Frequenzen aus Tab. 5.19 berechnet. // <sup>d</sup> “adiabatische” RI-DFT(B3LYP)-SCI/TZP Anregungsenergien (Differenz zwischen Energien an GZ-Referenzgeometrie und CASSCF-Geometrien der angeregten Zustände). // <sup>e</sup> adiabatische (ad.) bzw. vertikale (vert.) DFT-Anregungsenergien unter Verwendung der mit dem jeweiligen DFT-Verfahren optimierten Geometrien. // <sup>f</sup> Differenz der Nullpunktsenergien ( $ZPE_{\text{angeregter Zustand}} - ZPE_{\text{GZ}}$ ). Diese wurde unter Verwendung der jeweiligen, skalierten DFT-Frequenzen aus Tab. 5.19 berechnet. // <sup>g</sup> Jet, aus [213]. // <sup>h</sup> Gasphasenabsorption, aus [208]. // <sup>i</sup> Ne-Matrix, aus [217]. // <sup>j</sup> EELS in Gasphase, aus [219]. Die Ursprünge wurden aus Abb.5 dieser Arbeit extrahiert. Der Ursprung der Bande, die mutmaßlich  $1^3B_{1u}$  enthält, ist um 2.5 eV lokalisiert. Der Ursprung von  $1^3B_{1u}$  wurde vom Experimentator jedoch einer Schulter bei  $\approx 2.7$  eV zugeordnet, da bei niedrigeren Energien die  $1^3\pi\pi$ -Zustände vermutet wurden. // <sup>†</sup> CASSCF-optimierte Geometrie unter  $D_{2h}$ -Symmetriestriktion.



werden. Dieser Befund entspricht den Erwartungen; Becke [119] sowie Gunnarsson und Jones [280] berichten von besonders großen Fehlern der Dichtefunktionale ohne exakte Austauschwechselwirkung bei der Berechnung von Energiedifferenzen zwischen zwei Spezies, bei denen die Anzahl Orbitalknoten unterschiedlich ist. Die UB1-LYP-Ergebnisse stimmen für die  $S_0 \rightarrow T$ -Übergänge und die  ${}^1n\pi^*$ -Übergänge in guter Näherung mit dem Experiment überein, doch wird auch hier für die  ${}^1\pi\pi^*$ -Übergänge eine Abweichung von bis zu 1.6 eV ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ ) gefunden. Als eine wesentliche Ursache für die große Abweichung bei den Singulettzuständen kann die Spinkontamination der *unrestricted* WFn angeführt werden<sup>16</sup>. Für Singulett-WFn sollte mit dem Spinoperator  $\hat{S}^2$  ein Spineigenwert von Null gefunden werden. Der Erwar-

<sup>16</sup>Diese Argumentation ist nicht unmittelbar einsichtig und soll im Folgenden genauer erläutert werden. Bei den gängigen Implementationen von DFT in Quantenchemieprogrammen wird der Erwartungswert  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  des Spinoperators als Matrixelement von  $\hat{S}^2$  mit der Slaterdeterminante aus Kohn-Sham(KS)-Orbitalen berechnet (so auch hier). In einer vielzitierten Veröffentlichung von Pople, Gill und Handy [281] wird darauf hingewiesen, dass in der Dichtefunktionaltheorie formal keine Wellenfunktion existiert und somit der Erwartungswert des Spinoperators mit der KS-Determinante strikt gesehen keine physikalische Relevanz besitzt. Dieser Wert gehört nicht zum exakten, zu beschreibenden System, sondern zu dem auf S.94 definierten Auxiliarsystem. Nach Meinung der Autoren sollte jede Kohn-Sham(KS)-Rechnung an offenschaligen Systemen *ohne* Spinrestriktion (UKS) durchgeführt werden, da die lokale Spindichte in Radikalen und Triplets eine observable Größe ist, die bei einem Eindeterminantenansatz nur mit UKS, nicht aber mit einem *restricted open shell* Ansatz (ROKS) [282], erfasst werden kann.

Dem kann entgegengehalten werden, dass der exakte Eigenwert von  $\hat{S}^2$  ebenfalls eine Observable ist. Trotz der oben erwähnten Unzulänglichkeit hat sich in der Praxis gezeigt, dass dem mit der KS-Determinante berechneten  $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Wert eine gewisse physikalische Relevanz beigemessen werden kann [283]. Diese leitet sich aus der großen Ähnlichkeit zwischen der KS-WF und der HF-WF ab. (Die durch die DFT in den Eindeterminantenansatz eingeführte Korrelation stellt nur eine kleine Korrektur zum Bild unabhängiger Teilchen dar.) Bezüglich der Behandlung des Elektronenspins besitzt der UKS-Ansatz dieselben prinzipiellen Schwächen wie UHF [128]. Für signifikant vom Sollwert abweichende  $\langle \hat{S}^2 \rangle$ -Werte kann daher auch im KS-Formalismus von einer Spinkontamination ausgegangen werden.

Zudem trifft das Argument zugunsten des UKS-Ansatzes in [281] (s.o.) nicht auf offenschalige Singulettzustände zu, für die keine lokalen Spindichten beobachtet werden. Auch sollte erwähnt werden, dass die Verwendung von KS-Orbitalen nicht zwangsläufig auf einen Eindeterminantenansatz beschränkt sein muss [133, 103] und somit die Möglichkeit besteht, die Spinpolarisation in einem *restricted* Ansatz über eine CI-Entwicklung zu erfassen. Möchte man von dem Eindeterminantenansatz keinen Abstand nehmen, so beantwortet sich die Frage nach der Auswahl zwischen UKS und ROKS - wie im Fall von HF - aus der Zielsetzung der Berechnung. Vergleiche zwischen UKS und ROKS-Testrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass zunehmende Spinkontamination durchaus für nennenswerte Abweichungen in Anregungsenergien und Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände sorgt. Zumindest für Singulettzustände erscheint es daher sinnvoll, die Spinadaption auch für die Slaterdeterminante aus KS-Orbitalen zu fordern. Dies gilt insbesondere dann, wenn hybride Dichtefunktionale mit HF-Anteilen Verwendung finden. Die Spinadaption stellt formal eine zusätzliche Randbedingung in der variationalen ROKS-SCF-Prozedur dar, weswegen die Energie der angeregten Zustände gegenüber dem *unrestricted* Ansatz zunimmt. Da mit UKS alle  $S_0 \rightarrow S_n$ -Anregungsenergien zu niedrig berechnet werden, kann bei Verwendung des ROKS-Ansatzes eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erwartet werden. Bedauerlicherweise können mit dem in dieser Arbeit verwendeten DFT-Programm (GAUSSIAN 98) keine ROKS-Rechnungen für angeregte Singulettzustände durchgeführt werden. Die Untersuchung der Problematik mit Programmen, in denen ROKS-Rechnungen möglich sind (z.B. GAMESS [284]), wäre ein interessanter zukünftiger Forschungsgegenstand.

tungswert aus allen *unrestricted* Kohn-Sham-Rechnungen an angeregten Singulettzuständen beträgt jedoch  $\langle \hat{S}^2 \rangle \approx 1.0$ . Dieses physikalisch unsinnige Ergebnis entspricht der Mischung eines Singulett- mit einem Triplettzustand zu gleichen Anteilen. Die Triplettzustände weisen nur eine geringfügige Spinkontamination auf. Weitere Abweichungen der DFT-Ergebnisse können durch den zunehmenden Multikonfigurationscharakter der angeregten Zustände erklärt werden, der von den DFT-Methoden nur unzureichend beschrieben werden kann [128]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Berechnung von Anregungsenergien aus der Differenz zweier UDFT-Rechnungen i.A. zu unbefriedigenden Ergebnissen führt. Für angeregte Zustände, die von einer Einfachanregung dominiert werden, können bessere Ergebnisse evtl. mit hybriden Dichtefunktionalen unter Verwendung des RO-Ansatzes erhalten werden. Aufgrund der insgesamt schlechten Übereinstimmung mit dem Experiment werden die UDFT-Anregungsenergien im Folgenden nicht weiter diskutiert.

Bevor die CASSCF- und CASPT2-Ergebnisse diskutiert werden, ist es auch hier notwendig, die Genauigkeit der Berechnungen zu betrachten. Die größten Fehler theoretisch berechneter Anregungsenergien treten i.d.R. dann auf, wenn die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen mit signifikant unterschiedlicher Elektronenstruktur berechnet werden muss. Aus zahlreichen vorangegangenen Studien ist bekannt, dass die CASPT2-Methode Anregungsenergien mit einem mittleren absoluten Fehler von weniger als 0.3 eV [86, 94] liefern kann. Da im vorliegenden Fall die angeregten Zustände z.T. weniger als 0.01 eV voneinander separiert sind, ist es offensichtlich, dass die Genauigkeit der Methode nicht für eine definitive Aussage über die Zustandsreihenfolge ausreichend ist. Für eine verlässliche Voraussage von Energieunterschieden im Bereich weniger  $\text{cm}^{-1}$  ( $0.01 \text{ eV} \approx 80 \text{ cm}^{-1} \approx 1 \text{ kJ/mol} \approx 0.25 \text{ kcal/mol}$ ) wäre die Verwendung erheblich größerer Ein- und Mehrteilchenbasen notwendig sowie eine Berücksichtigung relativistischer Effekte (die Triplettaufspaltung des  $1^3\text{B}_{3g}$ -Zustands von PBQ und einiger seiner deuterierten Derivate beträgt im Festkörper zwischen 0.3 und  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine Korrektur der Born-Oppenheimer-Näherung. Wenn jedoch Energiedifferenzen zwischen elektronischen Zuständen mit sehr ähnlicher Elektronenstruktur verglichen werden, wie es für die  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände der Fall ist, und wenn die Berechnungen einheitlich mit denselben Parametern durchgeführt werden (dies betrifft insbesondere eine einheitliche Wahl des aktiven Raums, vgl. Kap. 5.2), so kann erwartet werden, dass sich die systematischen methodischen Fehler zu einem großen Teil kompensieren. Ein weiterer Fall, bei dem die Fehlerkompensation in noch stärkerem Maße stattfinden sollte, ist die Berechnung von relativen Energien eines elektronischen Zustands an zwei nahe benachbarten Punkten auf der PES. In diesen Fällen kann für die CASPT2-Rechnungen eine deutlich höhere Genauigkeit erwartet werden, als der oben genannte Betrag.

Auf diesem Genauigkeitsniveau spielen andere Faktoren ebenfalls eine wichtige Rolle. So müssen geeignete experimentelle Daten für den Vergleich mit den theoretischen Daten ausgewählt werden. Nach dem Franck-Condon-Prinzip und entsprechend dem in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Modell sollten berechnete vertikale Anregungsenergien am ehesten mit den experimentellen Energien der Banden-

maxima erlaubter Übergänge von (niedrig aufgelösten) Gasphasenspektren verglichen werden. Das einzige solche Maximum, das aus den PBQ-Gasphasenspektren entnommen werden kann, ist das des  $1^1\text{B}_{1u}$ -Übergangs bei 5.41 eV [208]<sup>17</sup>. In der Rechnung wird der  $1^1\text{B}_{1u}$ -Übergang vertikal bei 5.09 eV gefunden, d.h. 0.32 eV zu niedrig.

0-0-Übergänge aus hoch aufgelösten Gasphasenmessungen sollten mit adiabatischen Anregungsenergien (mit Nullpunktsschwingungskorrektur) verglichen werden. In den fünf Fällen, in denen der experimentelle 0-0-Übergang mit hinreichender Sicherheit bekannt ist (Tab.5.17), sind die berechneten Werte zwischen 0.25 und 0.42 eV zu klein. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 0.34 eV. Somit würden alle berechneten, spektroskopisch wichtigen Übergänge mit den experimentellen Werten innerhalb von 0.1 eV übereinstimmen, wenn die berechneten Werte um 0.34 eV zu höheren Energien verschoben würden. In der folgenden Präsentation der Ergebnisse wird eine solche phänomenologische Verschiebung zwar nicht verwendet; die einheitliche Verschiebung zeigt aber, dass die Energiedifferenzen zwischen den angeregten Zuständen mit wesentlich höherer Genauigkeit erhalten werden als die Anregungsenergien selbst. So ist z.B. der berechnete Wert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung der  $1^{(1,3)}n\pi^*$  Zustände von 0.17 eV in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Beobachtung einer systematischen Unterschätzung der Anregungsenergien mit der CASPT2-Prozedur deckt sich mit der in Kap. 3.2.2 erwähnten Eigenheit des Verfahrens, offenschalige Moleküle stärker zu stabilisieren als geschlossenschalige. Nichtsdestotrotz erscheinen Fehler von bis zu 0.4 eV außergewöhnlich groß im Vergleich zu zahlreichen vorangegangenen Rechnungen. Abweichungen in derselben Größenordnung wurden für  $n\pi^*$ -Anregungen jedoch auch in CASPT2-Studien von Aceton [285] und von *s*-Tetrazin [286] gefunden. In [285] konnten die Abweichungen durch den Einschluss zusätzlicher C=O- $\sigma$  und  $\sigma^*$ -MOs in den aktiven Raum reduziert werden. Dies führte zu dem Schluss, dass die komplexen Ladungsumverteilungen, die in der Carbonylfunktion bei elektronischer Anregung stattfinden, schwierig durch die CASPT2-Methode zu beschreiben sind und stattdessen variational in der vorausgehenden CAS-SCF-Rechnung erfasst werden sollten. Bedauerlicherweise wird bei PBQ die Aufnahme zusätzlicher  $\sigma$ -MOs extrem aufwändig. Aus diesem Grund wird in der nachfolgenden Diskussion kein zu großes Gewicht auf die absoluten Werte der Anregungsenergien gelegt. Stattdessen werden die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen  $n\pi^*$ -Zuständen und ihre Abhängigkeit von der Molekülgeometrie in den Mittelpunkt der Betrachtung gerückt. Mögen die CASPT2-Rechnungen zwar immer noch nicht genau genug sein um definitive Antworten zu geben, so sollten sie zumindest die richtigen Trends wiedergeben.

In ihren relaxierten Geometrien sind die vier niedrig liegenden  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände um 0.2–0.4 eV gegenüber ihren vertikalen Energien stabilisiert (Tab.5.17). Sowohl

<sup>17</sup> Der  $1^1\text{B}_{3g}$ -Übergang bei 4.4 eV ist scheinbar dipolverboten und sollte daher nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden. Nichtsdestotrotz ist hier die Diskrepanz zwischen dem theoretisch berechneten Wert und dem experimentellen Wert des Bandenmaximums aus den Gasphasenabsorptions- oder Gasphasen-EEL-Spektren in guter Übereinstimmung mit den Abweichungen, die bei den anderen Vergleichen zwischen theoretischen und experimentellen Daten gefunden werden.

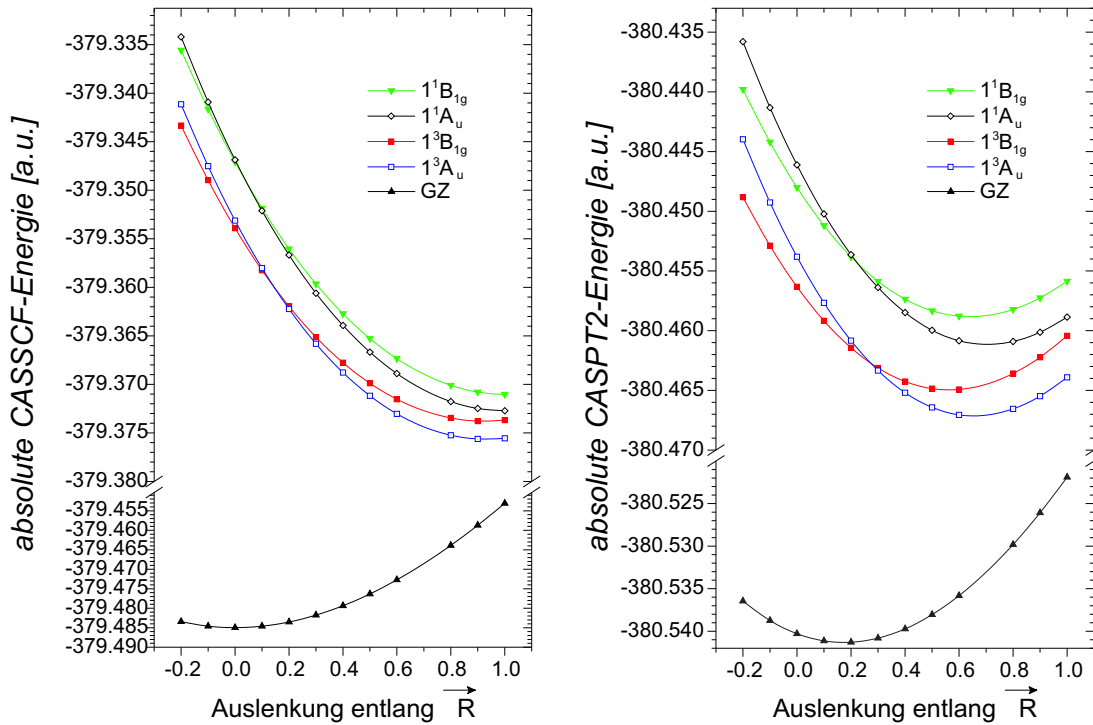
bei den Singulettzuständen als auch bei den Triplettzuständen ist diese Stabilisierung für  $1A_u$  größer als für  $1B_{1g}$ . Der Unterschied ist so groß, dass in beiden Mannigfaltigkeiten beim Vergleich zwischen vertikaler (an der  $1^1A_g$ -Geometrie) und adiabatischer Zustandsreihenfolge eine Inversion der Zustandsreihenfolge gefunden wird. Die Reihenfolge  $1A_u < 1B_{1g}$  wurde auf CASSCF und CASPT2-Niveau an jeder der vier CASSCF-optimierten Geometrien der  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände gefunden. Auch *state averaged* CASSCF-Rechnungen in  $C_{2v}$ -Symmetrie und DFT-SCI-Rechnungen an den CASSCF-Geometrien zeigen diese Inversion. Die Berücksichtigung der Nullpunktsenergien ändert das Ergebnis nicht, sondern vergrößert die Aufspaltung zwischen  $1^{(1,3)}A_u$  und  $1^{(1,3)}B_{1g}$  geringfügig.

Für die Singulettzustände ist diese Reihenfolge in Übereinstimmung mit den Messungen am freien Molekül in den Düsenstrahlexperimenten [213, 216] und den Messungen in der Ne-Matrix [217]. In Anbetracht der sehr geringen energetischen Separation der beiden Zustände ( $54\text{ cm}^{-1}$  im Düsenstrahl) muss dieses Resultat als eine glückliche Übereinstimmung aufgefasst werden. Wichtiger als diese Übereinstimmung ist jedoch die Feststellung, dass die Rechnungen eine signifikant größere Krümmung der Potentialfläche für  $1A_u$  als für  $1B_{1g}$  entlang des Relaxationspfades von der vertikalen in die adiabatischen Geometrien voraussagen. Dieses Verhalten wurde im Prinzip bereits in der Arbeit von Martin und Wadt [180] angedeutet, auch wenn dort keine Inversion der Zustandsreihenfolge gefunden wurde. Wenn aber – so wie es das Experiment voraussagt – die adiabatischen Zustände nahe beieinander mit der Reihenfolge  $1^1A_u < 1B_{1g}$  gefunden werden, so muss zwangsläufig eine Durchschneidung der  $1^1A_u$ - und der  $1B_{1g}$ -PES auftreten, wenn der Relaxationspfad ausgehend vom Minimum der  $1^1A_u$ -Fläche zurück zur vertikalen Geometrie verfolgt wird (Abb. 5.14). Selbst wenn größere Abweichungen zwischen den hier berechneten und den exakten Krümmungen der PES bestehen sollten, wird die Durchschneidung spätestens an der Fortführung des Relaxationspfades *kurz* oberhalb der vertikalen Geometrie erwartet.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die falsche Reihenfolge, die in zahlreichen symmetrieadaptierten CI-Rechnungen gefunden wurde, vermutlich überwiegend auf die Verwendung der vertikalen Geometrien zurückzuführen ist und nicht auf eine prinzipielle Schwierigkeit in der Anwendung von symmetrieadaptierten WFn auf PBQ, wie es von Broer und Nieuwpoort behauptet wurde [184]. Bei der Durchführung vom MCSCF-Rechnungen mit kurzen Expansionslängen liefert der symmetriegebrochene Ansatz sicherlich genauere Zustandsaufspaltungen als der symmetrieadaptierte. Wie jedoch von Braga und Larsson festgestellt wurde [187] ist für eine genaue Beschreibung der Aufspaltung auch mit dem symmetriegebrochenen Ansatz eine ausgedehnte Berücksichtigung von Korrelationseffekten notwendig. Im Grenzfall eines *full* CI liefern beide Ansätze dasselbe Ergebnis, aber der Berechnungsaufwand für den symmetriegebrochenen Ansatz ist größer.

Für die Triplettzustände kann die vorausgesagte Reihenfolge nur mit den Messungen an der Ne-Matrix verglichen werden. In der Gasphase konnte lediglich der 0-0-Übergang von  $1^3A_u$  ( $18682\text{ cm}^{-1}$ ) direkt in Emission und Absorption detektiert

werden [216, 209, 207]. In der Ne-Matrix [217] wurde der Ursprung von  $1^3B_{1g}$  bei  $18654\text{ cm}^{-1}$  und der Ursprung von  $1^3A_u$  bei  $18665\text{ cm}^{-1}$  detektiert (vgl. Kap.5.1). Somit liegt  $1^3B_{1g}$  in der Ne-Matrix  $11\text{ cm}^{-1}$  unterhalb von  $1^3A_u$ . Angesichts dieser geringen Separation ist es möglich, dass die Reihenfolge der Zustände im freien Molekül vertauscht ist. Die Beobachtung, dass in der Gasphase die Emission ausschließlich aus  $1^3A_u$  beobachtet wird, in Ne-Matrix dagegen überwiegend aus  $1^3B_{1g}$ , scheint diese Vermutung zu unterstützen<sup>18</sup>.



**Abb. 5.14:** CASSCF(12,10)- und CASPT2-Potentialkurven der  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände entlang des Relaxationspfades von (vertikaler)  $1^1A_g$ -CAS-Geometrie ( $\Delta R = 0.0$ ) nach adiabatischer  $1^1B_{1g}$ -CAS-Geometrie ( $\Delta R = 1.0$ ). (Eine genaue Definition von  $\Delta R$  gibt Gl.(5.6) auf S.279.) *Links:* CASSCF-Kurven; der Schnitt der  $1n\pi^*$ -Zustände erfolgt bei  $\Delta R = 0.042$ , der Schnitt der  $3n\pi^*$  Zustände bei  $\Delta R = 0.144$  (alle  $\Delta R$ -Werte aus quadrat. Interpolation der Kurven). *Rechts:* CASPT2-Kurven; der Schnitt erfolgt bei  $\Delta R = 0.226$  ( $1n\pi^*$ ) bzw.  $\Delta R = 0.272$  ( $3n\pi^*$ ). Das Minimum von  $1^1A_g$  wird bei  $\Delta R = 0.175$  gefunden, die Minima von  $1^1B_{1g}$ ,  $1^1A_u$ ,  $1^3B_{1g}$  und  $1^3A_u$  bei  $\Delta R = 0.642$ ,  $0.705$ ,  $0.564$  bzw.  $0.657$ .

<sup>18</sup>Dies gilt unter der Annahme, dass die Emission *überwiegend* aus dem niedrigsten Triplettzustand erfolgt. Aus dem Phosphoreszenzspektrum in Ne-Matrix [217] und den Gasphasenfluoreszenzspektren [216, 214] geht allerdings hervor, dass die Emission von PBQ nicht vollständig aus dem tiefsten angeregten Zustand einer Spinmannigfaltigkeit erfolgt.



Auch könnte der Befund von unterschiedlichen Zustandsreihenfolgen bei unterschiedlichen Molekülgeometrien eine einfache Erklärung für die experimentelle Beobachtung darstellen, dass die Reihenfolge von  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  zwischen Gasphase und Einkristall vertauscht ist: In der festen Phase wird die geometrische Relaxation des angeregten Moleküls, die eine Ausdehnung entlang der  $z$ -Achse um  $\approx 0.2\text{\AA}$  impliziert, möglicherweise durch die Umgebung behindert. Der kürzeste intermolekulare  $O\cdots H$ -Abstand beträgt im Einkristall lediglich  $2.30\text{\AA}$  und wird zwischen zwei Molekülen in der  $(20\bar{1})$ -Ebene gefunden [264]. Bovenkamp *et al.* [287] modellierten die Wechselwirkung des PBQ-Dimers im Grundzustand und zeigten, dass bereits eine geringfügige Variation von  $\pm 0.1\text{\AA}$  in dem o.g.  $O\cdots H$ -Abstand ausreicht, um einen Unterschied der totalen Wechselwirkungsenergie von mehr als  $2\text{ kJ/mol}$  ( $\approx 167\text{ cm}^{-1}$ ) zu bewirken. Für kürzere  $H\cdots O$ -Abstände wird die Wechselwirkung aufgrund zunehmender Austauschbeiträge zunehmend repulsiv. In Anbetracht der geringen Separation, die für die beiden  $1n\pi^*$ -Zustände im freien Molekül gefunden wird [213], könnte eine analoge Wechselwirkung zwischen einem angeregten Molekül und seiner Umgebung ausreichend sein, um den  $1^1B_{1g}$ -Zustand an seiner Gleichgewichtsposition im Kristall stärker zu stabilisieren als  $1^1A_u$ .

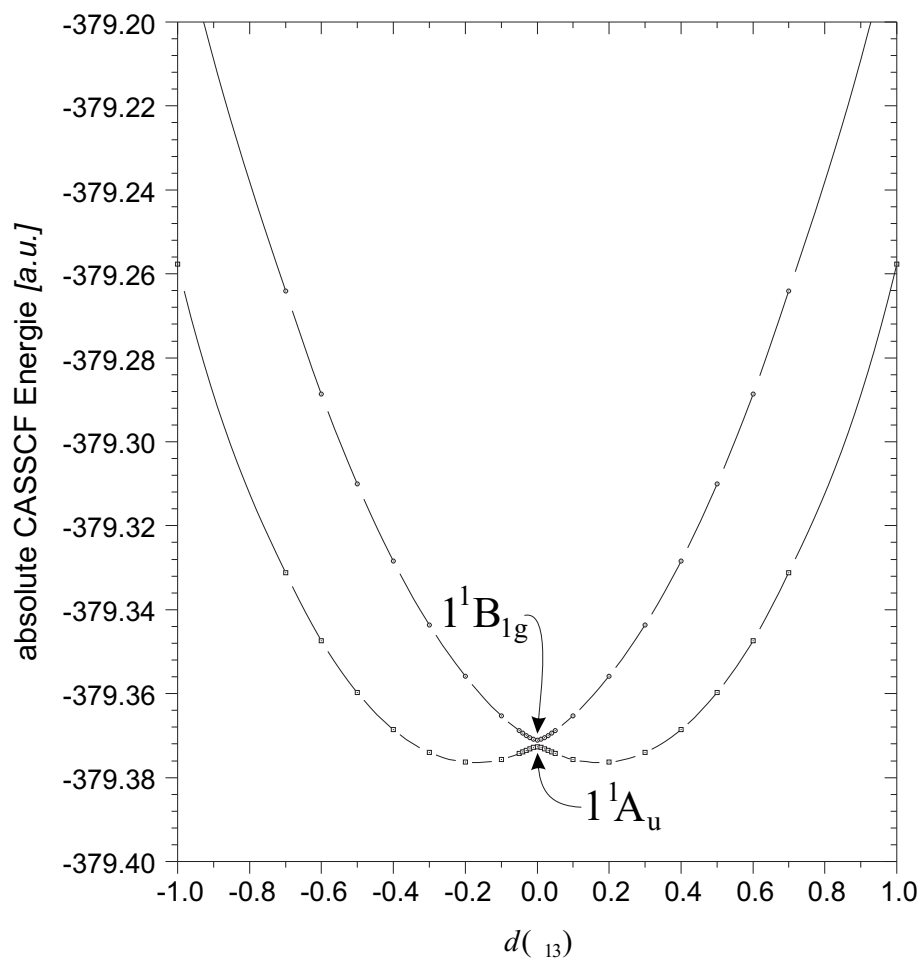
Als Konsequenz der adiabatischen Zustandsreihenfolge, die für das freie Molekül berechnet wurde, besitzt nun möglicherweise  $1^1A_u$  eine  $D_{2h}$ -Instabilität aufgrund einer Pseudo-Jahn-Teller-Wechselwirkung und nicht  $1^1B_{1g}$ , wie aus den Einkristallspektren von PBQ [12] vorhergesagt wurde. In [12] wurde die  $b_{1u}$ -Mode  $\nu_{13}$  (asymmetrische CO-Streckmode) als stärkste Kopplungsmode vermutet, entlang derer sich das ausgeprägteste DMP bilden kann. Dies wird durch die Rechnungen, die in Abschnitt 5.3.6 vorgestellt werden, bestätigt. Abb. 5.15 zeigt das auf CASSCF(12,10)-Niveau berechnete DMP von  $1^1A_u$  bei einer Auslenkung entlang  $\nu_{13}$  ausgehend von der  $1^1B_{1g}$ -CASSCF-Geometrie. Für die Triplettzustände  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$  wird ein analoges Ergebnis gefunden, allerdings existiert hier bisher kein eindeutiger experimenteller Beleg für die Zustandsreihenfolge  $1^3A_u < 1^3B_{1g}$ .

Als indirektes Maß für die Stärke der durch  $\nu_{13}$  vermittelten Kopplung zwischen  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  kann das Übergangsmoment ( $\ddot{U}M$ )  $\langle 1^1B_{1g} | e\vec{r} | 1^1A_u \rangle$  angegeben werden: Mit zunehmender Tiefe des DMP geht eine zunehmende Dublettaufspaltung  $\Delta$  der  $g$ - und  $u$ -DMP-Level (s. Kap. 5.1) einher. Die Dublettaufspaltung ist ferner von der Stärke eines angelegten elektrischen Feldes abhängig (Stark-Effekt [288]). Veenvliet und Wiersma [222] beobachteten im Einkristall einen quadratischen Stark-Effekt und erhielten aus der Anpassung experimenteller Daten an die Gleichung

$$\Delta^2 = \epsilon^2 + 4 \langle 1^1B_{1g} | e\vec{r} | 1^1A_u \rangle^2 E^2 \quad (5.5)$$

mit  $\epsilon$  : Nullfeldaufspaltung des Dubletts  
 $E$  : externes elektrisches Feld

ein  $\ddot{U}M$  von  $1.82\text{ Debye}$  (Mittelwert über fünf vibronische Signale zwischen  $2.2\text{ D}$  und  $1.3\text{ D}$ ). Eine unabhängig von Hochstrasser *et al.* [221] durchgeführte Messung führte auf ein  $\ddot{U}M$  um  $2\text{ D}$ . Den experimentellen Werten standen bisher wesentlich



**Abb. 5.15:** CASSCF-Potentialkurven des  $1^1B_{1g}$  und des  $1^1A_u$ -Zustands für eine Verzerrung  $d$  entlang Mode  $\nu_{13}(b_{1u})$  ausgehend von der CASSCF-Minimumsgeometrie von  $1^1B_{1g}$ . Die Zustandsaufspaltung beträgt  $285 \text{ cm}^{-1}$  an der unverzerrten Geometrie. Bei  $d(\nu_{13}) = 0.2$  beträgt die Tiefe des DMP  $800 \text{ cm}^{-1}$ .



größere, auf niedrigem Niveau berechnete Literaturwerte von 22.0, 10.0 oder 4.8 D aus [194, 289, 172] gegenüber. In der vorliegenden Arbeit wurde das stark geometrie-abhängige ÜM an verschiedenen Geometrien auf CASSCF(12,10)-Niveau mit ANO-L-Basis berechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab.5.18 zusammengefasst. Die berechneten Werte um 2 D stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

**Tab. 5.18:** Übergangsmomente zwischen  $1^1B_{1g}$  und  $1^1A_u$  an verschiedenen Molekülgeometrien auf CASSCF(12,10)/ANO-L-Niveau.

Geometrie	$\langle 1^1B_{1g}   \underline{er}   1^1A_u \rangle$		
	$[C \cdot m]$	$[e \cdot \text{\AA}]$	[D]
$1^1A_g$ -CASSCF	$8.80 \times 10^{-30}$	0.5488	2.64
$1^1A_u$ -CASSCF	$6.52 \times 10^{-30}$	0.4066	1.95
$1^1B_{1g}$ -CASSCF	$6.48 \times 10^{-30}$	0.4044	1.94

Verzerrungen entlang nicht- $b_{1u}$ -symmetrischer Moden belassen  $1A_u$  und  $1B_{1g}$  in verschiedenen Symmetrieklassen, wodurch eine Kreuzung der Zustände möglich wird. Da nach den vorliegenden Ergebnissen eine Umkehr der Zustandsreihenfolge zwischen vertikaler und adiabatischer Geometrie auftritt, muss wenigstens eine solche Kreuzung entlang einer der  $a_g$ -Moden auftreten. In Anbetracht der geringen energetischen Separation ist es wahrscheinlich, dass weitere Kreuzungen entlang anderer  $a_g$ -Moden oder nicht totalsymmetrischer Moden auftreten. Der Befund von sich (mehrfach) durchschneidenden Potentialflächen deckt sich mit Goodman und Brus' Interpretation des Temperatureffekts in den Ne-Matrix-Phosphoreszenzmessungen an den  $^3n\pi^*$ -Zuständen. Die Autoren nahmen hier ein dynamisches Gleichgewicht zwischen  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$  an. Weitere Details bezüglich des DMP werden in Kap.5.3.6 präsentiert.

Die adiabatische CASPT2-Anregungsenergie von  $1^3B_{1u}$  beträgt 2.14 eV. Dies bedeutet eine Stabilisierung um 0.43 eV relativ zur vertikalen Anregung. Die Nullpunktsenergie (*zero point energy*, ZPE)-Korrektur für diesen Zustand ist deutlich größer als die der anderen Zustände, was im Wesentlichen auf eine beträchtliche Frequenzerniedrigung der  $b_{2u}$ -Kekulémode zurückzuführen ist, die im GZ  $\nu_{18}$  entspricht. Eine eingehendere Untersuchung dieses Sachverhalts erfolgt in Abschnitt 5.3.5.6. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten, mittleren Abweichung der CASPT2-Anregungsenergien von den experimentellen Werten um 0.34 eV, kann der  $1^3B_{1u}$ -Übergang mit einiger Wahrscheinlichkeit dem bisher nicht zugeordneten Signal bei 2.52 eV ( $20307 \text{ cm}^{-1}$ ) im Kristall-Absorptionsspektrum von DF [200] zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch die Übereinstimmung mit mehreren experimentellen Beobachtungen erhärtet: Aus der Beobachtung eines deutlich weniger ausgeprägten Signals bei der Messung in der Ne-Matrix ( $z$ -polarisierte Bande XII bei  $20265 \text{ cm}^{-1}$  in [217]) und der Nichtdetektierbarkeit in der Gasphasenabsorption kann geschlossen werden, dass für die Intensität dieses Übergangs intermolekulare Wechselwirkun-

gen, wie der externe Schweratomeffekt<sup>19</sup> oder die Phononenkopplung (Kap.2.5.3) eine wichtige Rolle spielen. Das EEL-Spektrum von Allan [219] zeigt den Ursprung der Tripletbande bei  $\approx 2.50$  eV und stützt damit ebenfalls diese Interpretation. Die Lokalisierung des  $1^3B_{1u}$ -Zustands in dieser Energieregion würde zudem die beobachteten Unterschiede in den Fluoreszenzlebensdauern der rotatorischen Level der  $1^1B_{1g}:0-0$ -,  $26_0^1$ - und  $22_0^1$ -Banden [215] erklären.

Allans [219] Zuordnung von  $1^3B_{3g}$  zu einer EELS-Bande mit einem Ursprung um 4 eV (Maximum bei 4.37 eV) muss aufgrund der vorliegenden Berechnungen abgelehnt werden; die in den Rechnungen erhaltene Anregungsenergie von 2.79 eV (3.09 eV vertikal) ist beträchtlich niedriger, selbst wenn die oben erwähnte Verschiebung von +0.34 eV berücksichtigt wird. Wahrscheinlicher erscheint es, dass die breite Bande um 3 eV, die Allan den Zuständen  $1^3B_{1g}$ ,  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1u}$  zuordnete, auch den  $1^3B_{3g}$ -Zustand enthält. Sollte das schwächere Signal bei 4.37 eV tatsächlich auf einen Triplet-Übergang zurückzuführen sein, so bietet sich  $2^3B_{1u}$  für die Zuordnung an.

Die Anregungsenergien der  $D_{2h}$ -instabilen Zustände " $1^1B_{3g}$ " und " $1^1B_{1u}$ " wurden an verschiedenen  $D_{2h}$ -symmetrischen Geometrien und an den jeweils vollständig relaxierten,  $C_{2v}$ -symmetrischen Strukturen berechnet (Abb.5.13). Lediglich  $1^1B_{3g}$  zeigte eine merkliche energetische Relaxation innerhalb von  $D_{2h}$ . Die CASPT2-Energie an der vollständig relaxierten CASSCF-Geometrie von " $1^1B_{3g}$ " übersteigt nicht nur die Energie der  $D_{2h}$ -relaxierten Geometrie, sondern auch die Energie bei der vertikalen Anregung. Wie bereits in Kap.5.3.3 angedeutet wurde, lässt dies den Schluss einer Überbetonung der geometrischen Verzerrung von " $1^1B_{3g}$ " auf CASSCF-Niveau zu. Die Stabilisierung der  $C_{2h}$ -symmetrischen Struktur von " $1^1B_{1u}$ " um 0.09 eV ist ebenfalls nicht signifikant genug, um aus ihr allein einen definitiven Schluss bezüglich einer statischen Verzerrung von  $B_{1u}$  abzuleiten. Als Umkehrschluss kann aus den Rechnungen abgeleitet werden, dass die tatsächlichen Minima nicht viel niedriger als die relaxierten,  $D_{2h}$ -symmetrischen Strukturen liegen. Vergleich der ZPE-korrigierten Anregungsenergie von  $1^1B_{1u}$  mit dem experimentellen 0-0 Übergang ergibt eine Abweichung von 0.28 eV. Für " $1^1B_{3g}$ " wird dagegen eine Abweichung gefunden, die deutlich größer ist, als die oben erwähnte, systematische Verschiebung der berechneten Zustände um 0.34 eV. Sollte die Geometrie tatsächlich von  $D_{2h}$  abweichen, so wäre die adiabatische CASPT2-Geometrie geringer als 3.57 eV und damit um mehr als 0.50 eV niedriger als der experimentelle Wert. In Anbetracht dieser großen Abweichung erwachsen Zweifel an der experimentellen Zuordnung. Eine eingehendere Analyse folgt in Kap.5.3.5.7.

<sup>19</sup>Die Beobachtung einer stark variierenden Intensität stützt zudem die These, dass es sich bei dem beobachteten Signal um einen  $\pi\pi^*$ -Übergang handelt. Die  $n\pi^*$ -Übergänge der Carbonylgruppe sind wenig sensitiv bezüglich Spin-Bahn-Kopplung [290].

### 5.3.5 Vibratorische Analyse

Um die Zuordnung der niedrig liegenden, elektronisch angeregten Zustände weiter aufzuklären, wurden Schwingungsfrequenzen aus den skalierten CASSCF- und DFT-Kraftfeldern berechnet. Die genaue Skalierungsprozedur ist in Kap. 5.2.4 beschrieben. In einer solchen Analyse wird die (mutmaßlich) starke *inter-state*-Kopplung der  $n\pi^*$ -Zustände vernachlässigt. Das Auftreten eines DMP in einer oder in beiden Spinmännigfaltigkeiten sollte jedoch nur zu kleinen Abweichungen in den nicht- $b_{1u}$ -symmetrischen Moden führen. Tab. 5.19 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für alle elektronischen Zustände zusammen mit experimentellen und theoretischen Literaturdaten. Die zu den Normalmoden gehörigen kartesischen Verschiebungen sind in Anhang D.1 visualisiert. Jeder Zustand besitzt 30 Normalmoden. Alle Moden werden in dieser Arbeit nach Herzbergnomenklatur benannt, d.h. innerhalb einer Symmetrieklasse ausgehend von hochenergetischen nach niederenergetischen Moden aufsteigend durchnummeriert. Die Abfolge der Symmetrieklassen orientiert sich dabei an der ersten vollständigen Zuordnung der Moden des Grundzustands (GZ) von Becker *et al.* [291]. Unter Zugrundelegung des in Abb. 1.1 auf S. 2 gewählten Koordinatensystems<sup>20</sup> existieren pro Zustand sechs  $a_g$ -Moden ( $v_1 - v_6$ ), fünf  $b_{3g}$ -Moden ( $v_7 - v_{11}$ ), fünf  $b_{1u}$ -Moden ( $v_{12} - v_{16}$ ), fünf  $b_{2u}$ -Moden ( $v_{17} - v_{21}$ ), zwei  $a_u$ -Moden ( $v_{22}, v_{23}$ ), drei  $b_{3g}$ -Moden ( $v_{24} - v_{26}$ ), eine  $b_{1u}$ -Mode ( $v_{27}$ ) und drei  $b_{2g}$ -Moden ( $v_{28} - v_{30}$ ). Im folgenden Unterabschnitt werden zunächst die Schwingungen des GZ diskutiert, in den nachfolgenden Unterabschnitten die Schwingungen der angeregten Zustände. Da an mehreren Stellen spezifische Schwingungen in verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen miteinander verglichen werden, wird zum Zweck einer kompakten Darstellung von folgender Bezeichnungsweise Gebrauch gemacht: Eine bestimmte Mode Y eines bestimmten angeregten Zustands X wird kurz als X:Y bezeichnet, also beispielsweise die Mode  $2a_g(v_2)$  des  $1^1B_{1g}$ -Zustands als  $1^1B_{1g}:2a_g$ .

#### 5.3.5.1 Schwingungen im Grundzustand

Die Molekülschwingungen des elektronischen GZ wurden in der Vergangenheit vielfach experimentell [236, 293, 40, 294, 295, 296, 234, 291, 297, 2] und theoretisch untersucht [298, 235, 260, 299, 259, 300, 301]. Ihre Zuordnung ist - bis auf wenige Ausnahmen, die im Folgenden diskutiert werden - geklärt (siehe insbesondere [235, 260, 236]) und bedarf daher keiner eingehenden Diskussion mehr. Eine Diskussion wird nur insoweit vorgenommen, wie es für ein Verständnis der Schwingungsstruktur der angeregten Zustände von Interesse ist.

Die mit verschiedenen Methoden berechneten GZ-Frequenzen sind in Tab. 5.19 zusammengetragen (skalierte Frequenzen: 10-Parameter-Fit für MP2, 8-Parameter-Fits

<sup>20</sup>Die hier getroffene Wahl des Koordinatensystems ist gegenwärtig üblich [292], stimmt aber nicht mit der Wahl in [291] überein. In der Mehrzahl der neueren Publikationen über PBQ werden die Moden gemäß der Konvention der vorliegenden Arbeit bezeichnet.

für die übrigen Verfahren). Zur Untersuchung der Basissatzabhängigkeit wurden DFT-Rechnungen mit den Basissätzen cc-pVDZ und cc-pVTZ durchgeführt.

Ohne Kraftfeldskalierung werden mittlere quadratische Abweichungen vom Experiment von bis zu  $133\text{ cm}^{-1}$  (CASSCF/ANO-L) erhalten, die insbesondere durch die Überschätzung der Kraftkonstanten für die Streckbewegungen verursacht werden. Die Basissatzabhängigkeit der unskalierten DFT-Frequenzen ist im Vergleich zu den verfahrensbedingten Unterschieden gering (der RMS zwischen DFT-Rechnungen mit cc-pVDZ- und cc-pVTZ-Basis beträgt um  $10\text{ cm}^{-1}$ , siehe Tab.5.5). Die größte basissatzbedingte Abweichung (bis zu  $23\text{ cm}^{-1}$ ) wird bei den CH-def-Moden – insbesondere  $\nu_4(a_g)$  und  $\nu_{14}(b_{1u})$  – beobachtet. Die Verwendung von  $d$ -Funktionen an den H-Atomen im cc-pVTZ Basissatz scheint hier einen bedeutenden Einfluss auszuüben. Die CO-str-Moden  $\nu_2(a_g)$  und  $\nu_{13}(b_{1u})$  weisen ebenfalls eine größere basissatzbedingte Abweichung (um  $18\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Eine außergewöhnlich große Basissatzabhängigkeit der Mode  $\nu_{29}(b_{2g})$ , die von Torii *et al.* [135] bei Berechnungen mit Pople-Basissätzen (6-31G(d), 6-31G(2d,p), 6-31G(3d,p), 6-311G(d), ...) gefunden wurde, tritt bei Verwendung der “cc”-Basen nicht auf<sup>21</sup>.

Unter Verwendung der Kraftfeldskalierung sind - bezogen auf das Experiment - die mittleren quadratischen Abweichungen aller berechneten Frequenzen geringer als  $10\text{ cm}^{-1}$  und die maximale absolute Abweichung beträgt weniger als  $25\text{ cm}^{-1}$  (für Details siehe Kap.5.2.4, Abb.5.5 und Abb.5.6). Auch wird die Basissatzabhängigkeit weiter reduziert; die maximale basissatzbedingte Abweichung beträgt lediglich  $9\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ). Die Beschränkung von zehn auf acht Skalierungsfaktoren bei den CASSCF- und DFT-Kraftfeldern beeinträchtigt die gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Daten nur geringfügig. Sie ist vergleichbar mit dem 10-Faktor-Fit von Yakamita (RMS= $8.11\text{ cm}^{-1}$ ) [260] und deutlich verbessert gegenüber dem Ergebnis (RMS= $14.8\text{ cm}^{-1}$ ) von Liu *et al.* [235].

Die maximalen Fehler tauchen für die Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  auf, für die die experimentelle Zuordnung noch kontrovers diskutiert wird. Die Kontroverse entspringt der Tatsache, dass in verschiedenen Lösungsmitteln sowie für verschiedene Isotopomere und Derivate von PBQ stark variierende Intensitätsmuster beobachtet werden [236, 293]. Dies wurde mit einer Fermi-Resonanz sowie spezifischen Solvens-Solut-Wechselwirkungen erklärt. Von letzteren kann erwartet werden, dass sie insbesondere die polaren CO-Bindungen beeinflussen [293]. Die am weitesten akzeptierte Zuordnung [236, 260, 235, 299] scheint die von Becker zu sein [236]: Ramansignale

<sup>21</sup>Der Basis-Effekt auf  $\nu_{29}$  wurde in [135] auf nicht optimale Exponenten  $\alpha_d$  der  $d$ -Funktionen an den C-Atomen zurückgeführt. Als optimaler Exponent wurde – nach einem Vergleich mit experimentellen Referenzdaten – ein Wert von  $\alpha_d \approx 0.4$  angegeben. Es ist jedoch fraglich, ob diese Argumentation aufrecht erhalten werden sollte. Zwar besitzen beide “cc”-Basen eine  $d$ -Funktion mit einem Exponenten in der Nähe des Optimums (cc-pVDZ:  $\alpha_d = 0.55$ , cc-pVTZ:  $\alpha_{1d} = 1.097$  und  $\alpha_{2d} = 0.318$ ), aber der in der CASSCF-Rechnung verwendete ANO-L Satz besitzt in diesem Sinne keine geeignete  $d$ -Funktion (am nächsten kommt  $\alpha_{3d} = 0.23275$ ). Trotzdem liefert die CASSCF-Rechnung eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment und den UBLYP-Daten. Abb.5.5 zeigt, dass die Verfahrensabhängigkeit von  $\nu_{29}$  und anderer Schwingungsfrequenzen im Allgemeinen weitaus größer ist, als die Basissatzabhängigkeit.

bei 1663.3 und 1683.3  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) entsprechen einem Fermi-Resonanz-Dublett, das Mode  $\nu_2$  enthält. Dabei ist  $\nu_2$  die *in-phase* CO- und C=C-str-Bewegung (gemäß PED mit mehr CO-str-Anteil), wohingegen  $\nu_3$  bei 1613  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wird und einer *out-of-phase* CO- und C=C-str-Bewegung (mit mehr C=C-str-Anteil) entspricht. Diese Zuordnung wird durch die Fitprozeduren in dieser Arbeit bestätigt, in denen die niedrigen RMS-Werte nur dann erreicht werden, wenn Beckers Zuordnung für  $\nu_3$  ( $\nu_3=1613 \text{ cm}^{-1}$ ) benutzt wird und nicht die neueren Zuordnungen von Zhao [2] und Zhan *et al.* [298] ( $\nu_3=1639 \text{ cm}^{-1}$ ). Obwohl der relativ niedrige, in flüssiger Phase [236] gemessene Wert von  $\nu_2 = 1663 \text{ cm}^{-1}$  als Referenzwert für die Fitprozedur verwendet wurde, sprechen die Fitprozeduren dieser Arbeit (mit Ausnahme von UBLYP) für eine Zuordnung von  $\nu_2$  bei höheren Frequenzen in der Region um  $1680 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ . Eine solche Zuordnung wird auch experimentell durch das Fluoreszenzerregerspektrum im Jet [216] und andere Gasphasenmessungen [209, 291, 210] sowie durch vorangegangene *ab initio* Studien [235, 260] gestützt, so dass der letzte Wert höchstwahrscheinlich als der bessere Wert für das freie Molekül angesehen werden kann.

Eine weitere vieldiskutierte Frage [302, 300, 259, 299] bezüglich der GZ-Schwingungsfrequenzen von PBQ betrifft die energetische Reihenfolge der symmetrischen ( $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) gegenüber den asymmetrischen ( $\nu_{13}$ ,  $\nu_{18}$ ) CO- und C=C-str-Moden. Die Frage ist etwas akademisch:  $\nu_{13}$  wird durch Fermiresonanz mit einer  $b_{1u}$ -symmetrischen Kombinationsbande [291, 234, 303, 293] beträchtlich verschoben (Doppelsignal bei 1682 und 1655  $\text{cm}^{-1}$  in Gasphase [234] oder 1673.8 und 1645.4  $\text{cm}^{-1}$  in Hexan [293]). Wie schon im Fall von  $\nu_2$  kann daher die Fundamentale von  $\nu_{13}$  nur indirekt beobachtet werden. Nyquist *et al.* [293] fanden eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der ungestörten Level ( $\nu_{13}$ , Kombination), die sogar Änderungen in deren Reihenfolge bewirkt. Als Folge davon wird die experimentell beobachtbare Bande, die im wesentlichen zu  $\nu_{13}$  gehört, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel deutlich nach oben oder nach unten verschoben. Da das Ausschlussprinzip eine Verwechslung der symmetrischen gegenüber den asymmetrischen Moden in PBQ verhindert, besteht vom experimentellen Standpunkt aus keine Notwendigkeit, die sehr kleinen Energieunterschiede zu diskutieren, die in den meisten Arbeiten vorhergesagt werden. Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet ist die Frage jedoch von großem Interesse, da diese Moden prototypisch für eine ganze Klasse gekoppelter symmetrischer Moden und der jeweiligen asymmetrischen Gegenstücke sind. Die akkurate Beschreibung solcher Moden stellt nach wie vor ein schwieriges Problem in der Quantenchemie dar (s. Kap. 3.4). Beim Vergleich aller skalierten oder unskalierten *ab initio*-Frequenzen sind die Moden  $\nu_2$  und  $\nu_{13}$  nicht um mehr als 12  $\text{cm}^{-1}$  voneinander separiert. In allen Fits (*ab initio* und DFT) wird  $\nu_2$  energetisch oberhalb von  $\nu_{13}$  erhalten. Dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Daten aus Gasphasenmessungen überein ( $\nu_2=1680 \text{ cm}^{-1}$  [216],  $\nu_{13}=1666 \text{ cm}^{-1}$  [234, 291]). Es ist ebenfalls in Übereinstimmung mit vorangegangenen SQM-Ergebnissen [260, 235] und mit unskalierten 6-31G\*\*(O+)/BPW91 und -/MP2 Frequenzen [298]. Die unskalierten DFT-Ergebnisse dieser Arbeit sowie mehrere ähnliche DFT-Studien mit kleineren Basissätzen [302, 300, 299, 259, 191, 298] zeigen dagegen keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie bereits von



Nonella [266] berichtet wurde, scheint die chinoide Struktur einer der pathologischen Fälle zu sein, bei dem die oft erfolgreiche Verwendung (hybrider) DFT-Verfahren mit moderaten Basissätzen und ohne Skalierung zum falschen Ergebnis führt.

Für  $\nu_3$  und  $\nu_{18}$  werden mit skalierten und unskalierten *ab initio*-Kraftfeldern z.T. unterschiedliche energetische Reihenfolgen erhalten, wobei die mit einer Methode berechnete Energiedifferenz zwischen den Moden jedoch nicht größer als  $12\text{ cm}^{-1}$  wird. Experimentell ist die Reihenfolge der Moden bisher lediglich in flüssiger Phase bestimmt worden (vgl. Tab.5.19, Einträge *i*, *f*) wobei  $\nu_3$  gegenüber  $\nu_{18}$  um  $21\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die DFT-Kraftfelder bestätigen diese Reihenfolge, tendieren aber unskaliert mit Abweichungen von mehr als  $31\text{ cm}^{-1}$  zu einer Überschätzung der Aufspaltung.

Bezüglich der IR- und Raman-inaktiven  $a_u$ -Moden  $\nu_{22}$  und  $\nu_{23}$  können die vorliegenden Berechnungen die in Kap.5.1 geschilderte Diskrepanz zwischen Theorie und den jüngsten experimentellen Zuordnungen [216, 40] (Eintrag *j* in Tab.5.19) beseitigen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen SQM-Arbeiten [235, 260] (Einträge *A*, *h*) wird bei den Skalierungen der vorliegenden Arbeit eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen experimentellen Arbeiten gefunden.

**Grundzustandsmoden im Festkörper** Die bisherige Diskussion der GZ-Moden umfasste lediglich experimentelle Beobachtungen in Gasphase oder flüssiger Phase. In diesem Abschnitt wird dagegen das Festkörperspektrum des Grundzustands näher betrachtet. Hieraus können Aufschlüsse über Kristalleffekte auf die Schwingungsstruktur gewonnen werden. Dies ist insbesondere für die Diskussion der vibronischen Struktur der angeregten Zustände von Interesse, da viele der derzeit bekannten Daten nur aus Festkörperspektren gewonnen wurden.

IR- und Raman-Einkristallspektren wurden bei 100 bzw. 77 K von Dunn und Francis [296] aufgezeichnet (Einträge *c* in Tab.5.19). Die meisten Modenfrequenzen stimmen innerhalb weniger  $\text{cm}^{-1}$  mit den Frequenzen in Gasphase oder flüssiger Phase überein. Größere Abweichungen der Festkörperfrequenzen können für Moden erwartet werden, die Fermiresonanz unterliegen und bei denen sich die durch das Kristallfeld bedingten Anharmonizitäten daher besonders stark auswirken (vgl. Kap.2.5.3). Weiterhin können größere Abweichungen für Moden mit gekoppelten Bewegungsformen von funktionellen Gruppen erwartet werden, bei denen die Kopplung durch spezifische intermolekulare Wechselwirkungen empfindlich gestört werden kann. Beide Kriterien für große Abweichungen treffen auf die im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutierten Moden  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_{13}$  und  $\nu_{18}$  zu. Aus diesem Grund kann die von Dunn und Francis [296] im Kristall vorgenommene Zuordnung der  $a_g$ -Mode mit überwiegendem C=C Streckcharakter zu einer höheren Frequenz ( $\nu_2 = 1687\text{ cm}^{-1}$ ), als die  $a_g$  Mode mit CO-Streckcharakter ( $\nu_3 = 1660\text{ cm}^{-1}$ ), nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Zuordnung erfordert jedoch eine Lösungsmittelverschiebung um  $70\text{ cm}^{-1}$  und muss daher als eher unwahrscheinlich angesehen werden. Naheliegender ist die Zuordnung von  $\nu_3$  zu einer der schwachen Banden um  $1600\text{ cm}^{-1}$  (vgl. [296], Fig.2), womit

man im Festkörper zu einer ähnlichen Interpretation gelangt wie in der Gasphase. Für  $\nu_4(a_g)$  (CH-def) und  $\nu_8(b_{3g})$  (C-C-str/CH-def) wird beim Übergang von der Gasphase in den Festkörper ein Frequenzanstieg um  $10\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die  $\nu_{16}(b_{1u})$ -Mode (CO-str) wurde in IR-Gasphasenspektren bisher nicht beobachtet. Für den sehr schwachen Peak in Lösung [291, 297] wird beim Übergang zur festen Phase ein Anstieg um  $17\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Als Ursache für die starken Verschiebungen dieser Modenfrequenzen kann der Einfluss der intermolekularen O $\cdots$ H-Brücke angeführt werden. Es kann vermutet werden, dass diese intermolekulare Wechselwirkung insbesondere solche Normalmoden beeinflusst, die große Auslenkungen an den H- und den O-Atomen aufweisen.

Auch die Interpretation der niederfrequentesten Moden der Festkörperspektren gestaltet sich schwierig, da bei PBQ eine Kopplung zwischen intramolekularen Schwingungen und Phononen auftritt: Die intramolekulare Mode mit der niedrigsten Frequenz ist die  $b_{3u}$ -Mode  $\nu_{26}$  (im freien Molekül:  $89.5\text{ cm}^{-1}$  für den GZ bzw.  $135 \pm 15\text{ cm}^{-1}$  für die verschiedenen  $^{(1,3)}n\pi^*$  Zustände). Die Phononenmoden mit den höchsten Frequenzen entsprechen Librationen  $R_x$ ,  $R_y$  und  $R_z$  um die drei Hauptträgheitsachsen von PBQ. Da die Elementarzelle zwei PBQ Moleküle enthält, spalten die Librationen weiter auf in je eine symmetrische und eine asymmetrische Komponente. Die sechs zugehörigen Frequenzen wurden von Dunn und Francis [296] bestimmt zu  $R_x = (49, 52)\text{ cm}^{-1}$ ,  $R_y = (75, 82)\text{ cm}^{-1}$  und  $R_z = (107, 135)\text{ cm}^{-1}$  und liegen damit im selben Bereich wie  $\nu_{26}$ . Durch die Phononenkopplung im Einkristall steigt  $\nu_{26}$  relativ zum freien Molekül um  $20\text{ cm}^{-1}$  auf  $109\text{ cm}^{-1}$  an. Dies entspricht einer Frequenzverschiebung um 20%. Ähnliche Verschiebungen dürfen für die  $\nu_{26}$ -Moden der angeregten Zustände erwartet werden. Zudem geht die Anregung von freiem PBQ in einen der  $^{(1,3)}n\pi^*$  Zustände mit einer Dilatation entlang der z-Achse um  $0.1\text{Å}$  einher, was eine empfindliche Störung der idealen Gitteranordnung in der Nähe des Excitons und somit die Anwesenheit pseudolokaler Phononenmoden vermuten lässt. Die ausgeprägten Phononenseitenbanden in den Kristall- und in der Ne-Matrix-Anregungsspektren unterstützen diese Vermutung.



**Tab. 5.19:** Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des GZ und der angeregten Zustände von PBQ. Fett gedruckte Wellenzahlen wurden als Referenzwerte für die Skalierungsprozedur verwendet. Kursiv gedruckte Wellenzahlen wurden als gesicherte Zuordnungen von Moden in angeregten Zuständen angesehen. Werte, die von einem Fragezeichen gefolgt werden, wurden in den jeweiligen Publikationen als tendenzielle Zuordnungen angegeben. Werte in Klammern sind frühere Zuordnungen, die aufgrund der Berechnungen in dieser Arbeit abgelehnt werden. Werte in geschweiften Klammern sind Neuordnungen experimentell beobachteter Signale aufgrund der Berechnungen dieser Arbeit.

Zustand/Geometrie	$\nu_1(1a_g)$	$\nu_2(2a_g)$	$\nu_3(3a_g)$	$\nu_4(4a_g)$	$\nu_5(5a_g)$	$\nu_6(6a_g)$	$\nu_7(1b_{3g})$	$\nu_8(2b_{3g})$	$\nu_9(3b_{3g})$	$\nu_{10}(4b_{3g})$
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ	3217.70	1767.99	1699.43	1152.15	779.43	455.48	3198.03	1399.85	1229.30	604.79
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>•</sup>	3068	1685	1609	1146	746	454	3050	1382	1216	596
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ	3209.47	1749.54	1691.46	1175.49	773.96	458.85	3190.59	1407.22	1241.89	606.72
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert <sup>•</sup>	3068	1676	1617	1150	748	453	3050	1377	1216	596
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ	3115.67	1643.19	1610.27	1113.53	749.21	441.54	3095.42	1338.81	1179.62	580.98
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>•</sup>	3069	1667	1620	1149	756	457	3049	1379	1214	598
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ	3114.66	1628.12	1602.13	1138.80	744.35	445.73	3095.52	1350.30	1190.60	583.35
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert <sup>•</sup>	3069	1658	1626	1155	760	456	3049	1373	1214	597
$1^1A_g$ , ROBILYP/cc-pVDZ	3217.66	1768.02	1699.46	1152.15	779.51	455.43	3198.28	1399.86	1229.22	604.66
$1^1A_g$ , MP2	3247.50	1714.39	1650.58	1147.60	786.48	445.76	3228.17	1418.21	1233.55	599.98
$1^1A_g$ , MP2, skaliert <sup>◊</sup>	3068	1674	1603	1140	755	448	3049	1395	1223	596
$1^1A_g$ , CAS	3360.17	1843.60	1723.29	1242.59	811.53	477.64	3342.88	1522.78	1341.36	646.97
$1^1A_g$ , CAS skaliert <sup>•</sup>	3066	1684	1589	1135	757	437	3050	1395	1234	596
$1^1A_g$ , exp./lit.	<b>3063<sup>i</sup></b>	<b>1663<sup>i,B,*</sup></b>	<b>1613<sup>i,*</sup></b>	<b>1146<sup>i</sup></b>	<b>770<sup>i</sup></b>	<b>446<sup>i</sup></b>	<b>3046<sup>i</sup></b>	<b>1393<sup>i</sup></b>	<b>1231<sup>i</sup></b>	<b>596<sup>i</sup></b>
$1^1A_g$ , exp./lit.	3060 <sup>c</sup>	1660 <sup>c,m</sup>	(1683 <sup>c</sup> )	1152 <sup>c</sup>	772 <sup>c</sup>	445 <sup>c</sup>	3045 <sup>c,A</sup>	1384 <sup>c,**</sup>	1235 <sup>c</sup>	600 <sup>c</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.	3073 <sup>g</sup>	1686 <sup>f</sup>	(1667 <sup>f</sup> )	1146 <sup>g</sup>	760 <sup>g</sup>	450 <sup>g</sup>	3057 <sup>g</sup>	1374 <sup>f,**</sup>	1229 <sup>g</sup>	596 <sup>g</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.	3066 <sup>A</sup>	1672 <sup>g</sup>	1608 <sup>g</sup>	1148 <sup>v</sup>	775 <sup>m</sup>	452 <sup>m</sup>		1390 <sup>g</sup>	1233 <sup>m</sup>	598 <sup>m</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.		1680 <sup>w</sup>	(1661 <sup>v</sup> )		767 <sup>w</sup>	441 <sup>v</sup>				
$1^1A_g$ , exp./lit.		1675 <sup>z</sup>	1606 <sup>A</sup>		762 <sup>A</sup>	446 <sup>A</sup>				
$1^1A_g$ , exp./lit.		1683 <sup>A</sup>								
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3235.39	1632.66	1486.52	1174.00	817.27	441.35	3216.33	1359.23	1239.81	617.60
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>Δ</sup>	3083	1569	1393	1170	777	441	3067	1347	1211	614
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3224.27	1622.51	1459.90	1195.96	806.97	443.80	3208.05	1368.90	1239.18	622.82

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_1(1a_g)$	$v_2(2a_g)$	$v_3(3a_g)$	$v_4(4a_g)$	$v_5(5a_g)$	$v_6(6a_g)$	$v_7(1b_{3g})$	$v_8(2b_{3g})$	$v_9(3b_{3g})$	$v_{10}(4b_{3g})$
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	3082	1568	1382	1170	779	439	3066	1340	1206	615
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3134.94	1558.61	1413.29	1137.94	784.20	429.33	3118.12	1308.28	1195.19	597.93
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	3088	1581	1420	1176	793	445	3071	1348	1222	618
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3132.27	1549.82	1390.38	1160.11	779.67	432.79	3116.47	1321.11	1192.93	603.95
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	3086	1581	1409	1176	796	443	3070	1341	1217	619
$1^1B_{1g}$ , CAS	3365.89	1640.43	1326.03	1188.18	883.02	486.04	3352.41	1619.55	1391.11	672.73
$1^1B_{1g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	3071	1518	1210	1087	821	444	3059	1500	1271	617
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.		(1069 $^e$ )	(1100 $^e$ )	{1069 $^e$ }	807 $^{a,s}$	435 $^a$				
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.		(1149 $^f$ )	(1091 $^f$ )	{1091 $^f$ }	797 $^e$	435 $^{e,p}$				
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.		(1067 $^p$ )	{1149 $^f$ }	{1067 $^p$ }	800 $^p$					
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3235.40	1632.90	1480.01	1176.56	815.67	442.77	3218.45	1367.87	1245.07	620.06
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	3085	1570	1387	1171	781	442	3069	1353	1218	617
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3226.33	1522.46	1454.74	1197.31	810.08	445.13	3210.21	1375.20	1245.38	625.36
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	3084	1568	1377	1172	782	440	3068	1346	1212	617
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3136.76	1558.75	1402.90	1139.17	787.38	430.51	3120.11	1315.26	1200.42	599.93
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	3090	1581	1410	1177	797	446	3073	1354	1228	621
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3134.13	1549.80	1381.36	1161.08	782.57	433.87	3118.45	1326.04	1199.06	605.99
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	3088	1581	1400	1177	799	444	3072	1346	1222	621
$1^3B_{1g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	3234.83	1632.42	1482.65	1175.77	813.98	441.77	3217.81	1363.15	1242.48	619.58
$1^3B_{1g}$ , CAS	3366.66	1631.88	1344.16	1178.19	874.63	484.76	3352.88	1605.99	1388.15	671.07
$1^3B_{1g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	3072	1511	1225	1078	814	443	3059	1487	1270	616
$1^3B_{1g}$ , exp./lit.	3153 $^x$	1575 $^x$	1439 $^x$	1151 $^x$	795 $^x$	428 $^x$	3137 $^x$	1326 $^x$	1211 $^x$	599 $^x$
$1^3B_{1g}$ , exp./lit.		1554 $^y$	(1496 $^y$ )	(1163 $^y$ )		455 $^y$				
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3209.49	1626.51	1496.91	1144.11	822.77	461.02	3195.51	1497.42	1262.99	619.56
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	3060	1562	1416	1132	789	458	3047	1462	1257	614
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3202.49	1606.82	1487.62	1162.53	820.83	464.14	3188.91	1500.21	1286.66	623.76
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	3061	1548	1418	1135	793	458	3048	1462	1261	614
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3106.68	1546.41	1425.12	1101.65	780.81	443.29	3091.79	1386.99	1203.95	580.81
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	3060	1568	1439	1134	791	458	3045	1422	1242	598
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3107.71	1524.48	1416.91	1121.35	780.49	447.42	3093.59	1396.11	1225.92	585.60

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_1(1a_g)$	$v_2(2a_g)$	$v_3(3a_g)$	$v_4(4a_g)$	$v_5(5a_g)$	$v_6(6a_g)$	$v_7(1b_{3g})$	$v_8(2b_{3g})$	$v_9(3b_{3g})$	$v_{10}(4b_{3g})$
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3062	1549	1440	1138	797	458	3047	1422	1247	600
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS	3363.42	1829.94	1523.74	1221.99	782.97	472.90	3351.34	1557.79	1350.89	655.48
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS, skaliert $^\Delta$	3069	1667	1397	1121	721	433	3058	1343	1238	602
label in $C_{2v}$	$v_1(1a_1)$	$v_3(3a_1)$	$v_5(5a_1)$	$v_7(7a_1)$	$v_{10}(10a_1)$	$v_{11}(11a_1)$	$v_{22}(2b_2)$	$v_{24}(4b_2)$	$v_{25}(5b_2)$	$v_{28}(8b_2)$
$1^1B_{3g}$ , exp./lit.	1560 $^D$				692 $^D$	435 $^{r,D}$				
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3208.55	1661.15	1501.57	1143.63	813.92	458.55	3195.05	1444.10	1248.81	602.52
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3059	1586	1427	1132	781	456	3047	1418	1239	595
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3201.80	1638.67	1493.83	1162.14	812.39	461.77	3188.64	1451.10	1269.50	606.50
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3060	1572	1430	1135	785	455	3048	1417	1244	596
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3105.76	1571.81	1428.18	1101.48	774.52	441.37	3091.04	1362.11	1192.27	570.67
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3059	1591	1445	1134	785	456	3045	1399	1229	587
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3106.94	1547.87	1421.56	1121.36	774.36	445.57	3092.93	1373.82	1211.65	574.98
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3061	1572	1446	1138	791	456	3047	1398	1234	589
$1^3B_{3g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	3209.34	1676.50	1505.31	1143.63	811.95	458.41	3195.82	1443.17	1248.40	601.94
$1^3B_{3g}$ , CAS	3365.79	1805.70	1573.37	1220.88	800.60	467.28	3354.76	1515.25	1331.45	638.18
$1^3B_{3g}$ , CAS, skaliert $^\Delta$	3071	1645	1450	1119	747	428	3061	1394	1222	588
$1^3B_{3g}$ , exp./lit.										
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	3218.96	1685.87	1491.40	1155.43	848.42	462.20	3199.84	1451.25	1263.07	614.23
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3069	1627	1399	1147	813	460	3051	1418	1253	610
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	3210.47	1670.30	1473.19	1175.45	844.98	465.78	3191.83	1448.61	1281.66	618.15
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3069	1617	1397	1149	816	459	3051	1412	1254	609
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	3120.72	1597.40	1408.96	1118.50	816.66	446.78	3102.05	1388.80	1219.63	594.53
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3074	1625	1416	1154	827	462	3055	1420	1258	614
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	3119.12	1584.23	1391.07	1139.48	814.17	451.13	3101.15	1388.46	1237.73	599.35
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3073	1615	1412	1156	831	462	3055	1415	1258	614
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3362.75	1655.89	1332.19	1201.02	885.50	486.16	3348.47	1623.45	1388.31	671.92
$1^1A_u$ , CAS	3069	1533	1216	1098	823	445	3055	1505	1268	616
$1^1A_u$ , CAS, skaliert $^\Delta$			(1091 $^i$ )	{1091 $^i$ }	804 $^i$	447 $^e$				
$1^1A_u$ , exp./lit.										
$1^1A_u$ , exp./lit.										
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	3218.50	1682.14	1486.27	1155.33	851.15	462.88	3199.32	1459.78	1264.37	616.74

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$\nu_1(1a_g)$	$\nu_2(2a_g)$	$\nu_3(3a_g)$	$\nu_4(4a_g)$	$\nu_5(5a_g)$	$\nu_6(6a_g)$	$\nu_7(1b_{3g})$	$\nu_8(2b_{3g})$	$\nu_9(3b_{3g})$	$\nu_{10}(4b_{3g})$
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3069	1624	1394	1146	815	460	3051	1425	1254	613
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	3210.08	1667.17	1468.60	1175.27	847.53	466.43	3191.39	1455.77	1283.34	620.73
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3068	1615	1392	1149	818	460	3050	1418	1256	612
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	3120.44	1594.37	1402.14	1118.32	819.30	447.42	3101.77	1396.19	1221.26	596.64
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3074	1622	1409	1154	829	463	3052	1403	1260	616
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	3118.87	1581.81	1384.88	1139.20	816.64	451.73	3100.90	1394.53	1239.79	601.48
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3073	1612	1405	1156	834	462	3054	1421	1260	616
$1^3A_u$ , ROBILYP/cc-pVDZ	3219.33	1683.70	1490.16	1155.85	849.99	462.67	3200.45	1456.79	1264.81	616.54
$1^3A_u$ , CAS	3361.86	1649.82	1356.08	1197.75	879.34	485.46	3347.09	1612.72	1385.67	669.22
$1^3A_u$ , CAS, skaliert $^\Delta$	3068	1527	1236	1095	818	444	3054	1494	1266	614
$1^3A_u$ , exp./lit.		1487 <sup>a,q</sup>	(1600 <sup>a,q</sup> )	1137 <sup>o</sup>	812 <sup>o</sup>	441 <sup>o</sup>				
$1^3A_u$ , exp./lit.		(1130 <sup>p</sup> )		1128 <sup>w</sup>	810 <sup>p</sup>	446 <sup>p</sup>				
$1^3A_u$ , exp./lit.				{1130 <sup>p</sup> }	(736 <sup>u</sup> )	(407 <sup>u</sup> )				
$1^3A_u$ , exp./lit.					807 <sup>w</sup>	443 <sup>w</sup>				
$1^1B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3127.28	1571.31	1316.30	1105.76	808.55	452.66	3112.22	1410.64	1215.47	606.48
$1^1B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3081	1600	1322	1140	819	468	3066	1443	1255	626
$1^1B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3126.96	1560.63	1295.57	1129.16	806.64	457.01	3112.71	1410.77	1237.38	610.45
$1^1B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3081	1591	1314	1145	824	468	3066	1438	1257	625
$1^1B_{1u}$ , CAS	3376.45	1746.29	1263.23	1226.77	854.65	475.90	3370.54	2843.84	1419.24	696.67
$1^1B_{1u}$ , CAS, skaliert $^\Delta$	3081	1618	1167	1122	796	436	3075	2462	1291	637
label in $C_{2v}$	$\nu_2(2a_1)$	$\nu_3(3a_1)$	$\nu_6(6a_1)$	$\nu_7(7a_1)$	$\nu_9(9a_1)$	$\nu_{10}(10a_1)$	$\nu_{21}(1b_2)$	$\nu_{23}(3b_2)$	$\nu_{26}(6b_2)$	$\nu_{29}(9b_2)$
$1^1B_{1u}$ , exp./lit.	1540 <sup>r</sup>			1100 <sup>r</sup>	720 <sup>r</sup>	385 <sup>r</sup>				
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3228.59	1635.91	1288.70	1143.96	873.12	472.87	3214.55	1554.00	1276.45	643.31
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3079	1586	1211	1132	837	469	3065	1508	1273	639
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3220.64	1624.49	1271.65	1163.68	869.70	476.46	3207.10	1546.25	1301.06	647.59
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3079	1578	1208	1134	840	469	3066	1504	1276	639
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ	3127.62	1558.34	1261.62	1105.03	823.89	454.99	3112.80	1444.63	1224.14	613.22
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	3081	1588	1268	1139	834	470	3066	1475	1265	633
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ	3127.06	1549.08	1242.84	1127.31	822.00	459.36	3113.03	1441.89	1248.31	617.85
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	3081	1580	1261	1144	839	470	3067	1471	1268	633

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_1(1a_g)$	$v_2(2a_g)$	$v_3(3a_g)$	$v_4(4a_g)$	$v_5(5a_g)$	$v_6(6a_g)$	$v_7(1b_{3g})$	$v_8(2b_{3g})$	$v_9(3b_{3g})$	$v_{10}(4b_{3g})$
$1^3B_{1u}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	3228.58	1635.65	1289.40	1144.01	874.28	473.20	3214.72	1556.65	1277.03	643.68
$1^3B_{1u}$ , CAS	3367.98	1689.92	1229.75	1176.01	880.40	493.30	3356.18	1624.96	1383.62	677.09
$1^3B_{1u}$ , CAS, skaliert $^\Delta$	3073	1565	1128	1067	821	451	3060	1506	1263	622
$1^3B_{1u}$ , exp./lit.										
Zustand/Geometrie	$v_{11}(5b_{3g})$	$v_{12}(1b_{1u})$	$v_{13}(2b_{1u})$	$v_{14}(3b_{1u})$	$v_{15}(4b_{1u})$	$v_{16}(5b_{1u})$	$v_{17}(1b_{2u})$	$v_{18}(2b_{2u})$	$v_{19}(3b_{2u})$	$v_{20}(4b_{2u})$
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ	454.74	3197.68	1767.41	1373.93	946.34	758.33	3215.35	1668.58	1320.30	1077.14
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\bullet$	457	3049	1659	1366	940	734	3066	1603	1291	1065
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ	460.92	3190.39	1750.28	1397.26	959.06	758.02	3207.19	1657.58	1323.18	1091.15
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\bullet$	457	3050	1658	1367	945	735	3066	1603	1290	1066
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ	440.62	3095.11	1647.55	1325.57	911.51	728.96	3112.61	1577.08	1261.90	1035.34
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\bullet$	458	3049	1658	1369	941	742	3066	1598	1292	1065
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ	447.53	3095.28	1631.46	1350.08	924.75	729.64	3111.80	1569.59	1266.41	1050.65
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\bullet$	459	3049	1654	1369	946	745	3066	1602	1291	1068
$1^1A_g$ , ROBILYP/cc-pVDZ	454.80	3197.08	1767.41	1373.88	946.32	758.63	3215.33	1668.60	1320.34	1077.16
$1^1A_g$ , MP2	440.48	3227.42	1714.56	1369.27	940.06	757.57	3246.19	1640.18	1335.37	1075.35
$1^1A_g$ , MP2, skaliert $^\circ$	446	3049	1666	1359	938	738	3067	1595	1308	1064
$1^1A_g$ , CAS	492.06	3342.27	1839.32	1489.46	1017.95	806.28	3361.36	1711.01	1418.28	1155.12
$1^1A_g$ , CAS, skaliert $^\bullet$	451	3050	1668	1357	934	747	3067	1595	1310	1060
$1^1A_g$ , exp./lit.	<b>447<sup>g</sup></b>	<b>3062<sup>c,f</sup></b>	<b>1666<sup>f,#</sup></b>	<b>1354<sup>f</sup></b>	<b>944<sup>f</sup></b>	<b>728<sup>f</sup></b>	<b>3062<sup>f</sup></b>	<b>1592<sup>f</sup></b>	<b>1299<sup>f</sup></b>	<b>1066<sup>f</sup></b>
$1^1A_g$ , exp./lit.	476 <sup>c</sup>	3056 <sup>g</sup>	1665 <sup>c</sup>	1366 <sup>c,c</sup>	946 <sup>c,c</sup>	745 <sup>c</sup>	3080 <sup>c</sup>	1595 <sup>c</sup>	1312 <sup>c</sup>	1076 <sup>c</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.	482.5 <sup>i</sup>	3078 <sup>g,m</sup>	1664 <sup>g</sup>	1354 <sup>g</sup>	947 <sup>g</sup>	740 <sup>g</sup>	3071 <sup>g</sup>	1597 <sup>g</sup>	1322 <sup>g</sup>	1066 <sup>g</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.	467 <sup>A</sup>	3046 <sup>A</sup>	1656 <sup>m</sup>	1367 <sup>m</sup>	943 <sup>m</sup>	746 <sup>m,c</sup>	3064 <sup>A</sup>	1610 <sup>A</sup>	1315 <sup>m</sup>	1084 <sup>m</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.		3061 <sup>C</sup>	1674 <sup>A</sup>	1355 <sup>A</sup>	938 <sup>A</sup>	758 <sup>A</sup>	3074 <sup>C</sup>	1593 <sup>C</sup>	1313 <sup>w</sup>	1064 <sup>A</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.			1668 <sup>B</sup>						1319 <sup>A</sup>	1081 $\pm$ <sup>C</sup>
$1^1A_g$ , exp./lit.			1677 $\pm$ 2 <sup>C</sup>						1310 $\pm$ 3 <sup>C</sup>	
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	476.30	3216.42	1692.59	1366.73	992.27	777.62	3231.75	1553.78	1192.67	1022.51
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	479	3067	1594	1363	924	758	3082	1504	1173	991
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	481.71	3208.43	1673.22	1388.03	946.67	782.06	3222.77	1547.35	1201.08	1007.73
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^\Delta$	478	3067	1589	1360	926	761	3081	1501	1172	978
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	457.73	3116.71	1423.42	1308.48	910.26	735.42	3132.90	1488.70	1167.40	1003.20
$1^1B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^\Delta$	476	3070	1437	1348	933	754	3086	1514	1197	1024

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_{11}(5b_{3g})$	$v_{12}(1b_{1u})$	$v_{13}(2b_{1u})$	$v_{14}(3b_{1u})$	$v_{15}(4b_{1u})$	$v_{16}(5b_{1u})$	$v_{17}(1b_{2u})$	$v_{18}(2b_{2u})$	$v_{19}(3b_{2u})$	$v_{20}(4b_{2u})$
$1^1B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	463.79	3114.99	1408.34	1327.18	915.40	740.82	3130.39	1484.20	1174.87	994.05
$1^1B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	475	3068	1428	1345	935	757	3084	1513	1194	1014
$1^1B_{1g}$ , CAS	480.68	3351.08	1860.37	1487.61	1058.38	822.30	3368.40	1514.06	1205.12	1169.34
$1^1B_{1g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	439	3058	1698	1354	976	754	3074	1396	1124	1077
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.						711 <sup>a</sup>	3068 <sup>a</sup>	1161 <sup>a</sup>	1069 <sup>a</sup>	1044 <sup>a</sup>
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.						705 <sup>s</sup>				
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	474.70	3218.75	1766.82	1372.08	947.54	786.04	3233.68	1553.41	1192.67	1022.51
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	477	3069	1666	1368	929	764	3084	1503	1178	1004
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	480.16	3210.92	1745.17	1393.11	951.89	790.20	3224.74	1546.86	1205.81	1020.81
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	476	3069	1659	1365	931	768	3082	1501	1176	991
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	456.36	3118.79	1418.83	1312.36	914.46	738.07	3134.72	1488.23	1172.98	1011.72
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	475	3072	1433	1351	937	757	3088	1514	1202	1033
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	462.50	3117.10	1405.35	1330.29	919.47	743.24	3132.25	1483.66	1178.95	1003.54
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	474	3070	1425	1349	940	760	3086	1513	1199	1023
$1^3B_{1g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	476.86	3220.59	1875.72	1365.38	947.58	788.38	3233.06	1554.22	1198.05	1032.16
$1^3B_{1g}$ , CAS	481.96	3351.68	1905.97	1495.15	1054.09	824.73	3369.04	1525.87	1225.80	1179.42
$1^3B_{1g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	440	3058	1738	1361	972	757	3074	1408	1146	1084
$1^3B_{1g}$ , exp./lit.	453 <sup>s</sup>	3135 <sup>s</sup>	1455 <sup>s</sup>	1324 <sup>s</sup>	920 <sup>s</sup>	738 <sup>s</sup>	3151 <sup>s</sup>	1505 <sup>s</sup>	1189 <sup>s</sup>	1025 <sup>s</sup>
$1^3B_{1g}$ , exp./lit.			(1121? <sup>u</sup> )		929? <sup>u</sup>	695? <sup>u</sup>				
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	452.97	3193.54	1545.69	1382.30	960.20	802.19	3207.07	1278.27	1254.51	953.18
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	455	3045	1479	1350	946.37	781	3058	1256	1220	923
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	459.20	3187.10	1537.44	1397.05	968.72	806.19	3200.26	1282.43	1261.27	959.18
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	455	3046	1476	1352	950	784	3059	1256	1220	931
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	439.10	3090.08	1500.01	1329.11	919.48	766.46	3103.26	1220.60	1046.13	460.54
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	457	3044	1518	1365	946	783	3057	1258	1072	466
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	446.08	3091.92	1484.61	1345.45	929.01	771.48	3104.68	1240.47	1057.43	518.36
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	457	3046	1506	1365	949	788	3058	1261	1077	529
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	476.67	3351.09	1613.92	1286.51	1051.22	835.47	3364.34	1687.18	1326.78	953.03
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS	436	3058	1486 <sup>s</sup>	1175	967	772	3070	1571	1214	886
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS, skaliert $^{\Delta}$										
label in $C_{2v}$	$v_{29}(9b_2)$	$v_2(2a_1)$	$v_4(4a_1)$	$v_6(6a_1)$	$v_8(8a_1)$	$v_9(9a_1)$	$v_{21}(1b_2)$	$v_{23}(3b_2)$	$v_{26}(6b_2)$	$v_{27}(7b_2)$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$V_{11}(5b_{3g})$	$V_{12}(1b_{1u})$	$V_{13}(2b_{1u})$	$V_{14}(3b_{1u})$	$V_{15}(4b_{1u})$	$V_{16}(5b_{1u})$	$V_{17}(1b_{2u})$	$V_{18}(2b_{2u})$	$V_{19}(3b_{2u})$	$V_{20}(4b_{2u})$
$1^1B_{3g}$ , exp./lit.										
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	458.25	3192.60	1606.59	1384.47	947.01	800.68	3208.85	1938.30	1270.70	1065.83
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	460	3044	1524	1363	934	780	3060	1858	1252	1047
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	464.80	3186.35	1590.72	1402.94	955.17	805.09	3202.43	1963.06	1283.48	1077.43
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	461	3046	1518	1364	937	784	3061	1897	1254	1051
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	441.14	3089.20	1541.78	1330.59	912.46	765.34	3106.00	2156.31	1226.46	1015.55
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	459	3043	1557	1369	939	782	3060	2181	1262	1042
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	448.42	3091.14	1521.51	1349.90	921.97	770.45	3107.99	2234.59	1244.15	1029.09
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	459	3045	1543	1369	942	787	3063	2281	1265	1048
$1^3B_{3g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	458.29	3193.34	1628.35	1385.64	946.20	799.80	3211.51	2006.05	1268.20	1066.95
$1^3B_{3g}$ , CAS	492.89	3353.12	1764.98	1488.95	1000.65	838.29	3390.05	2641.29	1422.93	1149.25
$1^3B_{3g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	450	3059	1602	1357	920	774	3096	2467	1309	1055
$1^3B_{3g}$ , exp./lit.										
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	440.54	3197.74	1661.23	1376.39	952.33	788.22	3217.08	1492.67	1256.57	1097.74
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	443	3049	1572	1370	934	765	3068	1443	1216	1081
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	444.52	3189.76	1634.81	1397.17	958.41	792.29	3208.69	1482.03	1249.10	1111.25
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	441	3049	1558	1368	937	769	3067	1437	1212	1084
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	426.86	3099.12	1367.22	1299.04	920.68	747.50	3118.60	1433.60	1222.81	1060.63
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	444	3052	1399	1322	944	765	3072	1457	1245	1090
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	431.42	3098.06	1366.41	1295.59	927.40	752.60	3117.18	1424.01	1217.95	1075.57
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	442	3052	1386	1314	948	769	3071	1452	1242	1094
$1^1A_u$ , CAS	476.66	3347.22	1920.39	1490.60	1055.90	825.57	3365.03	1504.82	1228.15	1165.80
$1^1A_u$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	436	3054	1752	1357	973	757	3071	1387	1147	1073
$1^1A_u$ , exp./lit.										
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	439.70	3197.44	1706.07	1379.61	955.33	792.05	3216.63	1492.70	1265.24	1098.89
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	442	3049	1616	1373	937	768	3067	1443	1224	1082
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	443.55	3189.55	1672.56	1400.13	961.28	795.92	3208.31	1481.56	1257.26	1112.74
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	440	3049	1595	1371	940	772	3067	1437	1220	1085
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	426.25	3099.06	1371.85	1303.15	923.60	749.87	3118.33	1433.68	1229.92	1061.74
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	443	3052	1403	1327	947	767	3072	1457	1252	1091

(Fortsetzung auf nächster Seite)



Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$\nu_{11}(5b_{3g})$	$\nu_{12}(1b_{1u})$	$\nu_{13}(2b_{1u})$	$\nu_{14}(3b_{1u})$	$\nu_{15}(4b_{1u})$	$\nu_{16}(5b_{1u})$	$\nu_{17}(1b_{2u})$	$\nu_{18}(2b_{2u})$	$\nu_{19}(3b_{2u})$	$\nu_{20}(4b_{2u})$
$1^3A_u$ , UBLYP/cc-pVTZ	430.73	3098.05	1370.32	1301.48	930.19	754.97	3116.93	1423.74	1224.50	1076.97
$1^3A_u$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	441	3052	1390	1320	951	771	3071	1451	1248	1095
$1^3A_u$ , ROBILYP/cc-pVDZ	441.60	3198.69	1757.01	1375.03	954.93	793.14	3217.53	1493.88	1263.80	1099.31
$1^3A_u$ , CAS	476.47	3345.91	1958.47	1495.17	1051.63	826.37	3364.04	1512.38	1253.31	1173.07
$1^3A_u$ , CAS, skaliert $\Delta$	435	3053	1786	1362	969	759	3070	1395	1171	1078
$1^3A_u$ , exp./lit.										
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ	446.09	3111.05	1360.85	1197.84	916.84	757.94	3123.54	1236.97	1152.67	927.15
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	464	3064	1404	1214	938	774	3077	1271	1175	942
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ	451.44	3111.58	1380.33	1175.56	919.20	762.06	3123.31	1247.77	1139.08	894.55
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	463	3077	1400	1195	913	778	3077	1269	1160	913
“ $1^1B_{1u}$ ”, CAS	555.94	3363.01	1642.37	1444.99	974.37	824.32	3384.16	1511.12	1430.92	1145.52
“ $1^1B_{1u}$ ”, CAS, skaliert $\Delta$	509	3069	1499	1315	898	759	3088	1392	1317	1053
label in $C_{2v}$	$\nu_{30}(10b_2)$	$\nu_{22}(2b_2)$	$\nu_{24}(4b_2)$	$\nu_{25}(5b_2)$	$\nu_{27}(7b_2)$	$\nu_{28}(8b_2)$	$\nu_1(1a_1)$	$\nu_4(4a_1)$	$\nu_5(5a_1)$	$\nu_8(8a_1)$
“ $1^1B_{1u}$ ”, exp./lit.										
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ	461.86	3212.89	1419.82	1078.02	930.05	784.53	3226.07	1365.30	1135.99	850.99
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	464	3064	1411	1060	890	752	3076	1336	1122	813
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ	466.16	3205.54	1439.33	1078.11	915.68	785.10	3218.11	1370.04	1144.05	777.77
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	462	3064	1409	1056	881	753	3076	1336	1117	750
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ	446.43	3111.50	1365.70	1126.81	924.30	762.38	3124.19	1282.72	1108.85	875.39
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	464	3065	1409	1146	943	778	3077	1314	1138	886
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ	451.51	3111.77	1386.95	1115.59	925.37	766.46	3123.72	1291.26	1111.62	821.01
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	463	3065	1407	1136	943	782	3077	1315	1130	838
$1^3B_{1u}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	461.96	3212.92	1426.37	1092.99	962.84	786.96	3226.73	1376.70	1205.69	1044.29
$1^3B_{1u}$ , CAS	495.23	3354.21	1523.43	1094.10	872.77	518.44	3370.04	1473.93	1184.59	407.80
$1^3B_{1u}$ , CAS, skaliert $\Delta$	452	3060	1392	1002	810	469	3075	1358	1087	374
$1^3B_{1u}$ , exp./lit.										
Zustand/Geometrie	$\nu_{21}(5b_{2u})$	$\nu_{22}(1a_u)$	$\nu_{23}(2a_u)$	$\nu_{24}(1b_{3u})$	$\nu_{25}(2b_{3u})$	$\nu_{26}(3b_{3u})$	$\nu_{27}(1b_g)$	$\nu_{28}(1b_{2g})$	$\nu_{29}(2b_{2g})$	$\nu_{30}(3b_{2g})$
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ	414.49	1035.32	345.62	925.62	524.73	99.29	773.74	1043.60	824.86	248.74
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\bullet$	411	990	333	885	502	96	741	998	791	239
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ	416.32	1044.21	347.63	928.15	522.11	95.35	773.96	1051.35	827.89	243.57
$1^1A_g$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $\bullet$	410	992	335	884	499	92	737	999	794	234

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	V <sub>21</sub> (5b <sub>2u</sub> )	V <sub>22</sub> (1a <sub>u</sub> )	V <sub>23</sub> (2a <sub>u</sub> )	V <sub>24</sub> (1b <sub>3u</sub> )	V <sub>25</sub> (2b <sub>3u</sub> )	V <sub>26</sub> (3b <sub>3u</sub> )	V <sub>27</sub> (1b <sub>1g</sub> )	V <sub>28</sub> (1b <sub>2g</sub> )	V <sub>29</sub> (2b <sub>2g</sub> )	V <sub>30</sub> (3b <sub>2g</sub> )
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UBLYP/cc-pVDZ	396.01	993.71	325.99	891.94	505.79	97.46	748.72	1005.51	793.86	238.36
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>•</sup>	409	987	331	884	502	98	746	998	792	239
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UBLYP/cc-pVTZ	398.06	997.94	327.32	890.98	500.91	93.29	744.16	1007.94	795.06	231.33
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert <sup>•</sup>	408	990	333	883	498	94	741	999	795	233
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , ROBILYP/cc-pVDZ	414.53	1035.29	345.69	925.56	524.67	99.22	773.95	1043.58	824.83	248.67
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , MP2	406.00	1002.14	329.31	903.13	510.60	92.26	761.93	1000.72	768.15	218.45
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , MP2, skaliert <sup>◊</sup>	406	985	340	897	513	95	755	985	780	224
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , CAS	438.78	995.91	360.18	886.44	528.24	100.92	753.22	1003.05	799.18	258.99
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , CAS, skaliert <sup>•</sup>	403	990	333	882	523	95	740	997	781	248
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.	<b>409<sup>f</sup></b>	<b>989<sup>j</sup></b>	<b>330<sup>j</sup></b>	<b>882<sup>f</sup></b>	<b>505<sup>f</sup></b>	<b>89<sup>j</sup></b>	<b>747<sup>i</sup></b>	<b>996<sup>i</sup></b>	<b>791<sup>i</sup></b>	<b>244<sup>i,w</sup></b>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.	415 <sup>c</sup>	(969 <sup>l,p</sup> )	345 <sup>h</sup>	903 <sup>c,l</sup>	524 <sup>c</sup>	109 <sup>c,f,p</sup>	753 <sup>c</sup>	1014 <sup>c</sup>	797 <sup>c</sup>	244 <sup>c,h</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.	403 <sup>g</sup>	1027 <sup>v</sup>	(310 <sup>l</sup> )	883 <sup>h</sup>	527 <sup>m</sup>	106 <sup>f</sup>	745 <sup>f</sup>	993 <sup>h</sup>	783 <sup>h</sup>	241 <sup>f</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit	414 <sup>m</sup>	1000 <sup>h</sup>	(311 <sup>p</sup> )	904 <sup>m,v,A</sup>	532 <sup>v</sup>	117 <sup>n</sup>	735 <sup>h</sup>	1018 <sup>v</sup>	782 <sup>v</sup>	250 <sup>m</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.	413 <sup>A</sup>	985 <sup>w</sup>	339 <sup>v</sup>	905 <sup>C</sup>	514 <sup>h</sup>	90 <sup>h</sup>	754 <sup>v</sup>	1008 <sup>A</sup>	791 <sup>A</sup>	243 <sup>v</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.		1004 <sup>A</sup>	331 <sup>w</sup>		536 <sup>w</sup>	88 <sup>w,A</sup>	733 <sup>A</sup>			248 <sup>A</sup>
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> , exp./lit.		964 <sup>C</sup>	298 <sup>A</sup>		537 <sup>A</sup>					
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBILYP/cc-pVDZ	386.94	932.70	396.93	851.77	535.73	124.25	779.63	996.51	635.31	305.13
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>Δ</sup>	386	892	383	814	513	120	746	866	610	293
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBILYP/cc-pVTZ	389.12	939.60	400.26	852.24	531.58	121.49	779.11	913.02	626.37	302.46
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert <sup>Δ</sup>	384	893	386	812	508	117	742	868	601	290
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBLYP/cc-pVDZ	371.00	891.10	382.52	817.53	515.38	122.01	750.82	871.37	606.15	300.15
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert <sup>Δ</sup>	384	885	388	810	511	123	748	863	608	300
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBLYP/cc-pVTZ	373.70	892.64	385.18	814.47	509.46	118.85	746.11	871.85	596.24	296.09
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert <sup>Δ</sup>	383	886	392	808	506	120	743	864	600	297
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , CAS	385.55	972.08	422.92	852.46	534.44	159.07	816.64	958.41	722.71	354.88
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , CAS, skaliert <sup>Δ</sup>	353	964	391	849	526	150	802	956	690	344
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , exp./lit.		946 <sup>a,b,p,s</sup>	388 <sup>a</sup>	836 <sup>a</sup>	(679 <sup>a</sup> )	147 <sup>a</sup>				~320 <sup>b</sup>
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , exp./lit.		933 <sup>e</sup>	398 <sup>b,p</sup>	826 <sup>e</sup>	(665 <sup>b,p</sup> )	(140 <sup>b</sup> )				
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , exp./lit.		926 <sup>j,w</sup>	383 <sup>e</sup>	833 <sup>l,s</sup>	(654 <sup>e</sup> )	125 <sup>e</sup>				
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> , exp./lit.		945 <sup>l</sup>	379 <sup>j</sup>		(677 <sup>l</sup> )	(144 <sup>l</sup> )				

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_{21}(5b_{2u})$	$v_{22}(1a_u)$	$v_{23}(2a_u)$	$v_{24}(1b_{3u})$	$v_{25}(2b_{3u})$	$v_{26}(3b_{3u})$	$v_{27}(1b_{1g})$	$v_{28}(1b_{2g})$	$v_{29}(2b_{2g})$	$v_{30}(3b_{2g})$
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.		922 <sup>o</sup>	376 <sup>o</sup>		(642 <sup>o</sup> )	137 <sup>o</sup>				
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.			380 <sup>w</sup>		{567 <sup>e</sup> }?	(143 <sup>p</sup> )				
$1^1B_{1g}$ , exp./lit.					126 <sup>w</sup>					
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	387.45	1127.28	407.78	851.50	535.45	126.47	782.65	916.09	610.21	301.92
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	386	1078	393	814	512	122	749	875	587	290
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	389.63	1285.31	412.02	852.22	531.39	123.72	782.00	922.55	598.49	298.87
$1^3B_{1g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	385	1222	397	812	508	119	745	877	575	287
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVDZ	371.29	886.19	381.67	818.12	515.47	123.82	754.18	876.56	585.93	298.64
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	384	880	387	811	511	125	751	869	589	298
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	373.99	887.21	384.50	815.16	509.58	120.65	749.35	876.93	573.22	294.39
$1^3B_{1g}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	383	880	391	808	506	122	746	869	578	295
$1^3B_{1g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	387.99	1138.35	405.90	852.04	536.45	125.17	780.93	910.25	595.67	305.02
$1^3B_{1g}$ , CAS	389.42	974.85	436.17	850.21	528.93	155.82	812.24	960.18	720.59	330.31
$1^3B_{1g}$ , CAS, skaliert $\Delta$	357	967	404	846	521	147	799	958	688	321
$1^3B_{1g}$ , exp./lit.					115 <sup>q</sup>					
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	373.68	989.10	308.04	918.20	449.72	106.25	838.98	1058.03	793.40	247.17
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	372	946	297	878	430	102	803	1012	760	238
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	376.23	992.73	306.97	931.08	447.03	102.09	840.12	1077.39	808.44	240.97
$1^1B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	371	944	296	887	427	98	800	1024	774	232
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVDZ	244.44	943.76	274.95	843.07	417.84	95.06	790.04	911.22	574.48	110.36
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	252	938	279	835	414	96	787	905	567	112
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVTZ	304.73	942.33	274.40	842.30	411.72	89.60	788.37	907.76	572.94	89.45
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	312	936	279	835	408	91	785	902	567	91
$1^1B_{3g}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	361.74	947.21	301.94	799.62	443.46	99.38	820.29	871.59	483.84	279.80
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS	331	938	280	801	414	92	807	865	478	281
“ $1^1B_{3g}$ ”, CAS, skaliert $\Delta$	$v_{30}(10b_2)$	$v_{12}(1a_2)$	$v_{14}(3a_2)$	$v_{16}(2b_1)$	$v_{18}(4b_1)$	$v_{20}(6b_1)$	$v_{13}(2a_2)$	$v_{15}(1b_1)$	$v_{17}(3b_1)$	$v_{19}(5b_1)$
label in $C_{2v}$										
$1^1B_{3g}$ , exp./lit.										
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	371.10	966.22	299.26	951.90	448.68	98.12	830.32	1066.94	839.98	237.47
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	368	924	288	910	429	95	795	1021	804	229
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	373.58	970.10	298.26	982.24	447.63	94.77	832.39	1106.46	855.61	232.39

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_{21}(5b_{2u})$	$v_{22}(1a_u)$	$v_{23}(2a_u)$	$v_{24}(1b_{3u})$	$v_{25}(2b_{3u})$	$v_{26}(3b_{3u})$	$v_{27}(1b_{1g})$	$v_{28}(1b_{2g})$	$v_{29}(2b_{2g})$	$v_{30}(3b_{2g})$
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	368	922	287	936	427	91	792	1053	819	223
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ	354.70	926.85	275.39	842.94	417.49	89.30	787.80	897.48	602.21	131.00
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	366	921	279	834	413	91	784	891	595	133
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ	357.27	925.21	273.97	843.05	411.94	83.94	786.12	893.67	602.51	115.66
$1^3B_{3g}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	366	919	279	835	408	85	782	887	597	118
$1^3B_{3g}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	371.52	968.74	298.92	936.83	451.27	104.06	830.53	1060.97	829.99	230.34
$1^3B_{3g}$ , CAS	414.13	832.16	284.32	782.26	475.05	100.34	740.87	802.60	575.82	254.58
$1^3B_{3g}$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	381	825	263	784	471	93	728	804	568	238
$1^3B_{3g}$ , exp./lit.	371 <sup>x</sup>									
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	349.38	983.85	396.71	841.75	518.56	130.97	786.13	977.75	750.08	345.71
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	349	941	382	805	497	126	752	935	720	332
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	350.55	991.39	399.05	840.70	514.63	128.06	786.19	984.53	752.46	341.36
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	347	942	385	801	492	123	749	935	722	328
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	335.47	939.90	383.97	798.80	498.75	128.98	754.95	937.55	720.77	331.89
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	348	934	389	792	496	130	752	930	721	332
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	337.01	942.29	385.40	792.73	492.78	125.74	750.44	938.30	721.33	326.62
$1^1A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	345	935	392	787	491	127	747	930	724	328
$1^1A_u$ , CAS	379.69	972.17	415.04	848.83	532.03	158.93	814.78	959.22	724.83	363.03
$1^1A_u$ , CAS, skaliert $^{\Delta}$	348	965	384	845	523	150	801	957	693	352
$1^1A_u$ , exp./lit.							760 <sup>e</sup>	702 <sup>w</sup>	(343 <sup>a</sup> )	
$1^1A_u$ , exp./lit.							784 <sup>l</sup>	{708 <sup>e</sup> }	{708 <sup>e</sup> }	322 <sup>e</sup>
$1^1A_u$ , exp./lit.							761 <sup>o</sup>	{673 <sup>l</sup> }?	{673 <sup>l</sup> }?	319/322 <sup>l</sup>
$1^1A_u$ , exp./lit.							758 <sup>w</sup>	{705 <sup>o</sup> }	{705 <sup>o</sup> }	329 <sup>o</sup>
$1^1A_u$ , exp./lit.										321 <sup>w</sup>
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	350.05	984.86	399.11	827.46	516.13	130.80	792.48	978.24	748.17	350.02
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	349	942	385	791	494	126	759	935	718	349
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ	351.18	992.18	401.23	824.79	512.15	127.46	793.05	984.84	750.76	345.79
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $^{\Delta}$	347	943	387	786	490	123	755	936	721	332
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ	336.13	941.04	385.06	787.36	497.27	128.95	758.14	938.27	719.82	335.48
$1^3A_u$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $^{\Delta}$	348	935	390	781	494	130	755	931	720	336

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

Zustand/Geometrie	$v_{21}(5b_{2u})$	$v_{22}(1a_u)$	$v_{23}(2a_u)$	$v_{24}(1b_{3u})$	$v_{25}(2b_{3u})$	$v_{26}(3b_{3u})$	$v_{27}(1b_{1g})$	$v_{28}(1b_{2g})$	$v_{29}(2b_{2g})$	$v_{30}(3b_{2g})$
$1^3A_u$ , UBLYP/cc-pVTZ	337.65	943.23	386.37	779.19	491.17	125.29	753.45	938.86	720.49	330.30
$1^3A_u$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	346	936	393	773	489	126	750	930	723	332
$1^3A_u$ , ROBILYP/cc-pVDZ	350.32	984.00	397.44	827.05	518.17	131.13	790.71	977.56	750.54	347.41
$1^3A_u$ , CAS	381.65	974.24	421.49	844.85	524.33	150.33	820.19	947.62	721.49	359.29
$1^3A_u$ , CAS, skaliert $\Delta$	350	967	390	840	515	142	806	959	694	347
$1^3A_u$ , exp./lit.	329 <sup>d</sup>		(358 <sup>d</sup> )			(140 <sup>f,t</sup> )				319 <sup>d</sup>
$1^3A_u$ , exp./lit.			{378 <sup>d</sup> }			{120 <sup>d,t,t</sup> }				
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ	358.56	925.50	340.79	822.09	520.12	126.39	768.75	951.25	711.48	288.27
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	371	920	345	815	518	127	766	943	713	288
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ	357.40	922.65	341.13	816.39	513.12	122.73	762.02	947.80	706.50	279.19
$1^1B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	366	916	347	809	512	124	759	939	711	280
“ $1^1B_{1u}$ ”, CAS	393.45	924.95	342.12	879.43	571.12	107.19	774.33	1002.86	750.42	271.85
“ $1^1B_{1u}$ ”, CAS, skaliert $\Delta$	361	923	317	880	564	100	762	997	728	259
label in $C_{2v}$	$v_{11}(1a_1)$	$v_{13}(2a_2)$	$v_{15}(4a_2)$	$v_{17}(1b_1)$	$v_{19}(3b_1)$	$v_{20}(4b_1)$	$v_{18}(2b_1)$	$v_{12}(1a_2)$	$v_{14}(3a_2)$	$v_{16}(5a_2)$
“ $1^1B_{1u}$ ”, exp./lit.										
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ	361.71	1017.05	393.63	874.19	545.18	146.68	839.72	996.30	752.15	334.37
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	360	973	379	836	522	141	804	952	723	321
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ	355.71	1017.31	392.35	872.75	539.09	144.18	837.81	998.18	748.50	327.85
$1^3B_{1u}$ , UBILYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	351	967	378	831	516	139	798	949	720	314
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ	358.88	948.07	352.02	832.65	522.81	133.06	790.30	955.01	720.02	303.39
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVDZ, skaliert $\Delta$	372	942	357	825	521	134	787	947	722	303
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ	357.32	945.27	352.13	827.50	515.40	129.98	784.08	951.38	715.01	295.56
$1^3B_{1u}$ , UBLYP/cc-pVTZ, skaliert $\Delta$	366	939	358	820	514	131	780	943	720	296
$1^3B_{1u}$ , ROBILYP/cc-pVDZ	372.54	1012.69	399.57	878.08	544.96	147.07	844.43	1000.28	754.14	334.78
$1^3B_{1u}$ , CAS	135.96	938.81	392.76	841.55	549.33	155.73	799.79	930.31	730.82	351.74
$1^3B_{1u}$ , CAS, skaliert $\Delta$	127	931	364	839	539	147	786	928	700	340
$1^3B_{1u}$ , exp./lit.										

◇ Frequenzen aus der SQM-Skalierung des cc-pVDZ/fcMP2 Kraftfeldes mit den zehn Skalierungsfaktoren aus Tab.5.3.

• Frequenzen aus der SQM-Skalierung des genannten Kraftfeldes mit den acht optimierten Skalierungsfaktoren aus Tab.5.4.

△ Frequenzen aus der Skalierung des genannten inneren Kraftfeldes mit den acht optimierten Skalierungsfaktoren aus Tab.5.4, siehe Text.

§ Aufgrund starker Duschinski-Rotation ist keine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Mode des GZ möglich.

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Tab.5.19: (Fortsetzung)

*	Die GZ-Moden $\nu_2$ und $\nu_3$ sind bisher nicht zweifelsfrei zugeordnet worden, siehe Text.
**	Geschätzte Frequenz; Fermiresonanz von $\nu_8$ mit Kombinationsmode aus $\nu_5 + \nu_{10}$ . Das Fermidublett besitzt Maxima bei 1393.2 und 1354.0 $\text{cm}^{-1}$ in Lösung (ref. [236]), bzw. bei 1393 und 1363 $\text{cm}^{-1}$ im Festkörper (Ref. [296]).
#	Geschätzte Frequenz; Mode wird durch Fermiresonanz gestört und ist stark lösungsmittelabhängig, siehe Text.
<i>a,b</i>	Kristall- bzw. Gasphasenabsorption, aus [201].
<i>c</i>	IR- und Ramanspektren im Kristall bei 77 K, aus [296].
<i>d</i>	Gasphasen-Phosphoreszenz in der Gegenwart von Benzol, aus [211].
<i>e</i>	Fluoreszenz-Erreger-Spektren im Jet, aus [213].
<i>f</i>	Ramanspektren in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ , $\text{CDCl}_3$ , $\text{CH}_3\text{CN}$ , Benzol), aus [291, 297].
<i>g,h</i>	Skalierte 6-31G*/MP2 und HF/6-31G* Frequenzen, aus [260].
<i>i</i>	Ramanspektren in <i>d</i> -Chloroform, aus [236].
<i>j</i>	Gasphasenmessungen und Neuzuordnungen, aus [40].
<i>k</i>	UV-Resonanz-Raman-Messungen, aus [2].
<i>l</i>	Gasphasen-Fluoreszenz-Spektren und Einkristall-Absorptionsspektren mit Polarisationsinformation bei 1.8 K, aus [200].
<i>m,n</i>	Tiefemperatur-Phosphoreszenz-Spektren von Ein- und Mischkristallen mit zusätzlichen ODMR-Daten, aus [12].
<i>o</i>	Phosphoreszenz-Erreger-Spektren von PBQ in Ne-Matrix mit Polarisationsinformation, aus [217]. Tab. 4 der Publikation ist fehlerhaft. Die Bezeichnungen der Spalten müssen vertauscht werden.
<i>p</i>	Gasphasen-Absorption, aus [207].
<i>q</i>	CI-Rechnung mit VB-Orbitalen und DZ-Basis, aus [180].
<i>r</i>	Gasphasen-Absorption bei 200 °C, aus [208].
<i>s</i>	Absorptionsspektren mit Stark-Effekt bei 1.8 K im Einkristall, aus [222].
<i>t</i>	Aus [304]. Neuzuordnung des Gasphasenspektrums aus [207].
<i>u</i>	Kristall-Absorption, aus [204].
<i>v</i>	Inelastische Neutronenstreuung bei 20 K in fester Phase, aus [295].
<i>w</i>	Anregungs- und Emissionsspektren im Jet, aus [216].
<i>x</i>	6-31G**/DFT(B3LYP)-Rechnung, aus [191].
<i>y</i>	Resonance-Raman-Spektrum in wässriger Lösung, aus [220].
<i>z</i>	Gasphasen-Phosphoreszenz in der Gegenwart von Toluol, aus [209].
<i>A</i>	4-21G/UNO-CAS-Kraftfeld, skaliert mit 10 Skalierungsfaktoren, aus [235].
<i>B</i>	Ramanspektrum in Hexan, aus [293].
<i>C</i>	Hochdruck-Gasphasen-IR-Spektren, aus [294]. Die Bezeichnung der Moden wurde der vorliegenden Arbeit angepasst.
<i>D</i>	Gasphasen-Absorption bei 60, 90 und 120°C, aus [206].



### 5.3.5.2 Normalkoordinatenanalyse der elektronisch angeregten Zustände

Bevor in den nachfolgenden Abschnitten die Schwingungen einzelner elektronisch angeregter Zustände diskutiert werden, seien an dieser Stelle einige technische Aspekte erwähnt, die alle diese Zustände gleichermaßen betreffen.

Schwingungsfrequenzen für die angeregten Zustände  $1^{(1,3)}A_u$ ,  $1^{(1,3)}B_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}B_{3g}$  und  $1^{(1,3)}B_{1u}$  wurden mit unterschiedlichen quantenchemischen Verfahren (DFT<sup>22</sup>, CASSCF) und Basissätzen (cc-pVDZ, cc-pVTZ, ANO-L) berechnet. Die Ergebnisse lassen im Wesentlichen eine schwache Basissatzabhängigkeit und eine starke Verfahrensabhängigkeit erkennen. Von verfahrensbedingten Unterschieden sind insbesondere die CO-str-Moden und einige Kekulémoden<sup>23</sup> betroffen, bei denen die Abweichungen nicht durch die Skalierungsprozedur kompensiert werden können. Es stellt sich nun die schwierige Frage, welches der Verfahren die verlässlicheren Frequenzen liefert. Da statischen Korrelationsbeiträgen bei den angeregten Zuständen eine wesentliche Bedeutung zukommt und diese Beiträge i.A. einen großen Einfluss auf die Topologie der PES besitzen, darf vermutet werden, dass sich CASSCF (berücksichtigt statische Korrelation) gegenüber DFT (berücksichtigt nicht statische Korrelation) im Zweifelsfall als die robustere Methode erweist, von der zumindest qualitativ korrekte Ergebnisse erwartet werden können. Dieses Argument gilt insbesondere auch für die Betrachtung skalierten Frequenzen; aufgrund des *lokalen* Charakters der Skalierung (es werden Kraftkonstanten in lokalen, inneren Koordinaten skaliert) darf vermutet werden, dass Abweichungen vom exakten Kraftfeld, die auf einen Mangel an dynamischen (lokalen) Korrelationsbeiträgen zurückzuführen sind, einfacher kompensiert werden können, als Abweichungen, die aus einem Mangel an statischen (*long range*) Korrelationsbeiträgen hervorgehen. Dieses Argument relativiert sich jedoch, da aufgrund der notwendigen, starken Beschränkung des aktiven Raums und dem damit einhergehenden Mangel an dynamischer Korrelation in der CASSCF-Methode stark verzerrte Molekülgeometrien resultieren können und eine sinnvolle Kraftfeldskalierung, wie in Kap.3.4 erwähnt, implizit eine weitgehend korrekte Molekülgeometrie voraussetzt. Die Beantwortung der Frage sollte prinzipiell durch einen Vergleich mit experimentellen Daten möglich sein. Bedauerlicherweise zeigt sich jedoch, dass gerade bei den o.g. fragwürdigen Moden auch experimentell widersprüchliche Informationen vorliegen, so dass keine definitive Aussage getroffen werden kann: Aus der Betrachtung der Schwingungsfrequenzen  $\nu_3(a_g)$  und  $\nu_4(a_g)$  des  $1^1B_{1g}$ -Zustands und der Mode  $\nu_4(a_g)$  des  $1^1A_u$ -Zustands geht die CASSCF-Methode als das geeignetere Verfahren hervor. Sie liefert skalierte Frequenzen um 1210 ( $\nu_3$ ) bzw. 1090  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). Entsprechende Signale um 1150  $\text{cm}^{-1}$  und 1090  $\text{cm}^{-1}$  werden in verschiedenen experimentellen Spektren  $a_g$ -Moden zugeordnet (s. Tab.5.19). Mit den DFT-Verfahren (skaliert oder unskaliert) wird dagegen  $\nu_3$  um 1400  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_4$  um 1160  $\text{cm}^{-1}$  erhalten.

<sup>22</sup>Die ROB1LYP-, UB1LYP- und BLYP-Ergebnisse sind einander oft recht ähnlich und werden in der folgenden Diskussion als das "DFT-Resultat" zusammengefasst. Für eine differenziertere Diskussion, siehe Kap.5.2.4.

<sup>23</sup>Bezüglich einer Definition dieses Begriffs siehe Fußnote auf S.105.



Im Widerspruch dazu werden für die Moden  $\nu_3$  und  $\nu_4$  des  $1^3B_{1g}$ -Zustands im Resonanz-Raman-Spektrum in wässriger Lösung experimentelle Frequenzen von 1439 bzw.  $1151\text{ cm}^{-1}$  berichtet [220], was eine höhere Genauigkeit der DFT-Ergebnisse implizieren würde. Allerdings ist diese Zuordnung in Anbetracht der zu erwartenden intermolekularen Effekte in wässriger Lösung und der ungeklärten  $n\pi^*$ -Zustandsreihenfolge in diesem Medium mit Zweifeln behaftet.

Das Phosphoreszenzerreger-Jet-Spektrum von Suzuka *et al.* zeigt mehrere schwache Signale in der Region um  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des 0-0 Übergangs von  $1^3A_u$  und löst somit den o.g. Widerspruch nicht auf. In der Diskussion um die  $n\pi^*$ -Molekülgeometrien in Kap. 5.3.3 wurde gefolgert, dass aufgrund der Erfassung lediglich dynamischer oder statischer Korrelationsbeiträge in DFT bzw. CAS zwei extreme Positionen in der Beschreibung der Carbonylgruppe eingenommen werden. Die tatsächliche CO-Bindungslängen werden zwischen den DFT- und den CAS-Ergebnissen erwartet. Dies spiegelt sich analog auch in den Frequenzen der CO-str-Moden wieder, und es kann vermutet werden, dass für das freie Molekül die tatsächlichen Frequenzen der Moden  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$  der  $n\pi^*$ -Zustände jeweils zwischen den mit dem CAS- und dem DFT-Verfahren berechneten Werten liegen.

Zusammenfassend betrachtet existiert eine größere Zahl von Argumenten, die – zumindest bei den CO-str-Moden – für eine höhere Genauigkeit der skalierten CASSCF-Frequenzen gegenüber den skalierten DFT-Frequenzen sprechen. Die unskalierten Frequenzen aller in dieser Arbeit verwendeten Verfahren sind für die Interpretation der vibronischen Spektren von PBQ nicht akkurat genug. Diese Feststellung deckt sich mit Untersuchungen der asymmetrischen Streckmode von Ozon, für die sowohl auf CASSCF(2,2)- als auch auf DFT-Niveau eine unbefriedigende Übereinstimmung zwischen unskalierten Frequenzen und dem Experiment mit Abweichungen von mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  gefunden wird [15]. Soweit nicht anders notiert, wird in den nachfolgenden Abschnitten daher auf die skalierten CASSCF-Frequenzen Bezug genommen.

### 5.3.5.3 Schwingungen in den $^3n\pi^*$ -Zuständen

Für  $1^3B_{1g}$  wurden unter Bedingungen, die intermolekulare Wechselwirkungen weitgehend ausschließen [216], keine Fundamentalmoden beobachtet<sup>24</sup>. Für  $1^3A_u$  wurden acht Moden zugeordnet [207, 200, 217, 211, 216]. Die Zuordnung der Moden  $6a_g(443\text{ cm}^{-1})$ ,  $5a_g(807\text{ cm}^{-1})$  und  $4a_g(1128\text{ cm}^{-1})$  aus dem Jetspektrum [216] und die Zuordnung der Moden  $5b_{2u}(329\text{ cm}^{-1})$  und  $3b_{2g}(319\text{ cm}^{-1})$ , die aus der Sequenzbandenanalyse des Gasphasenspektrums abgeleitet wurde [211], werden durch die vorliegende Arbeit bestätigt; die experimentellen Wellenzahlen stimmen gut mit den berechneten Werten überein. Für die Moden  $3b_{3u}$  und  $2a_u$  wurden anhand von  $31\text{ cm}^{-1}$ - und  $48\text{ cm}^{-1}$ -Sequenzen in den Gasphasenspektren Wellenzahlen von  $140\text{ cm}^{-1}$  bzw.

<sup>24</sup> Die aus Resonanz-Raman-Messungen in wässriger Lösung erhaltenen Zuordnungen [220] müssen mit Skepsis betrachtet werden, da starke Lösungsmittelleffekte vermutet werden können und PBQ sich darüber hinaus nicht konform zu *Kashas Regel* [305] verhält, so dass die Emission auch aus einem anderem Zustand als  $T_1$  stattfinden kann (*“small molecule limit”*) [216, 214].

$358\text{ cm}^{-1}$  abgeleitet [211,200,207]. Diese Zuordnung muss revidiert werden, da falsche Grundzustandsfrequenzen für die Ableitung herangezogen wurden. In einer neueren Untersuchung wurde die Wellenzahl von  $1^1\text{A}_g:3b_{3u}$  in der Gasphase zu  $89\text{ cm}^{-1}$  (alter Wert:  $109\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt [40], so dass für  $1^3\text{A}_u:3b_{3u}$  eine Wellenzahl von  $120\text{ cm}^{-1}$  resultiert. Analog resultiert aus der in [40] korrigierten Wellenzahl von  $1^1\text{A}_g:2a_u$  ( $330\text{ cm}^{-1}$ , alter Wert:  $310\text{ cm}^{-1}$ ) ein korrigierter Wert für  $1^3\text{A}_u:2a_u$  von  $378\text{ cm}^{-1}$ . Die  $1129.7\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $1^3\text{A}_u$ -Ursprungs beobachtete Bande (berechneter Wert:  $1095\text{ cm}^{-1}$ ) in der Gasphasenabsorption [207] ist definitiv  $4a_g$ , wie in [216] behauptet, und nicht  $2a_g$ , wie von Hollas vorgeschlagen wurde. Die CAS-Rechnungen bestätigen ferner den Vorschlag aus [217, 180], dass die in Ne-Matrix beobachtete Bande bei  $20152\text{ cm}^{-1}$  (in [217] als Bande XI bezeichnet) als  $1^3\text{A}_u+v_2(2a_g)$  zugeordnet werden kann (siehe Tab.5.20). Abgelehnt werden muss dagegen die Zuordnung von Bande XII dieses Spektrums ( $1600\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $1^3\text{A}_u$ -Ursprungs) zu  $1^3\text{A}_u:v_3$  [217]. Für  $1^3\text{A}_u:v_3$  wird auf CAS-Niveau eine Frequenz von  $1236\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Diese Diskrepanz spricht für die Zuordnung von Bande XII zum Ursprung von  $1^3\text{B}_{1u}$ , was bereits in Abschnitt 5.3.4 vorgeschlagen wurde.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gestatten keine Antwort auf die Frage nach der Zuordnung von  $1^3\text{A}_u$  in den Einkristallspektren [200,230,217], wo  $1^3\text{B}_{1g}$  als niedrigster Triplettzustand angesehen wird und wo starke Hinweise auf ein DMP beobachtet wurden [204, 12]. Der 0-0-Übergang von  $1^3\text{A}_u$  wurde einer Bande um  $18940\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet [201, 204]. Diese Zuordnung impliziert eine Blauverschiebung zwischen Ne-Matrix und Kristall von  $275\text{ cm}^{-1}$ . Angesichts der Tatsache, dass  $1^3\text{B}_{1g}$  beim Übergang von der Ne-Matrix zum Einkristall um  $34\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben wird und dass  $1^3\text{A}_u$  eine Rotverschiebung von  $17\text{ cm}^{-1}$  zwischen Gasphase und Ne-Matrix erfährt, erscheint eine solch starke Blauverschiebung sehr ungewöhnlich. Darüber hinaus ergeben sich aus den vibratorischen Zuordnungen von  $1^3\text{A}_u$  keine überzeugenden Argumente für den gewählten Ursprung im Kristall. Experimentell wurden lediglich drei Moden im PBQ-Kristall zugeordnet [204]:  $v_6=407$ ,  $v_5=736$  und  $v_3=1117\text{ cm}^{-1}$ . Die dritte Bande wurde später als der  $1^1\text{B}_{1g}$ -Ursprung identifiziert und gehört somit offensichtlich nicht zum  $1^3\text{A}_u$ -System. Die Moden  $v_6$  und  $v_5$  zeigen recht große Abweichungen von den Gasphasenwerten und von den berechneten Frequenzen (siehe Tab.5.19). In ihrer Gesamtheit betrachtet deuten diese Diskrepanzen darauf hin, dass die bei  $18940\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Bande im Kristallspektrum nicht der Ursprung von  $1^3\text{A}_u$  ist.

#### 5.3.5.4 Schwingungen in den $^1n\pi^*$ Zuständen

Tab. 5.20 zeigt experimentelle Daten aus Jet<sup>25</sup>- [213] und Ne-Matrix-Spektren [217] zusammen mit den Zuordnungen dieser Arbeit. Die fünfte Spalte enthält Zuordnungen, bei denen entweder von vorangegangenen Zuordnungen abgewichen wurde oder bei denen Vorschläge für bisher nicht zugeordnete Banden gemacht wurden.

<sup>25</sup>Die Fluoreszenzerregerspektren aus [216] und [213] sind einander ähnlich, unterscheiden sich aber in einigen Frequenzen um bis zu  $7\text{ cm}^{-1}$ . Da die spektrale Auflösung in [213] besser zu sein scheint, wird im Folgenden - wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt - auf diese Daten Bezug genommen.

**Tab. 5.20:** Zuordnung experimentell beobachteter vibronischer Banden in der Region der  $1^1A_u$ - und  $1^1B_{1g}$ -Anregung. In Spalte “Diese Arbeit” werden nur solche Zuordnungen angegeben, die sich von den zuvor in der Literatur gegebenen unterscheiden. Die Wellenzahlen in der letzten Spalte wurden aus den experimentellen Werten für die 0-0-Übergänge und den theoretisch (auf CAS-Niveau) bestimmten Schwingungsfrequenzen aus Tab. 5.19 berechnet.

Vibron. Anregungs- energie [cm <sup>-1</sup> ]		Pol.	Zuordnung		Berechnet [cm <sup>-1</sup> ]
Gas <sup>a</sup>	Ne-Matrix <sup>b</sup>		Literatur	Diese Arbeit	
18682 <sup>c</sup>	18665		$1^3A_u, 0-0^{b,c,d}$		(18682)
19812 <sup>c</sup>	19802		$1^3A_u + v_2(2a_g)^c / (4a_g)^{b,c}$	$1^3A_u + v_4(4a_g)$	19777
19991	19984	$\parallel^b$	$1^1A_u, 0-0^{a,b,d}$		(19991)
20045	20047	$\parallel^{a,mixed^b}$	$1^1B_{1g}, 0-0^{a,b,d}$		(20045)
	20152	$\parallel^b$	$1^3A_u + v_2(2a_g)^b$		20209
20170	20184	$\perp^{a,b}$	$1^1B_{1g} + v_{26}(3b_{3u})^{a,b,d}$		20195
	20265	$\parallel^b$	$1^3A_u + v_3(3a_g)^b$	$(1^3B_{1u}, 0-0)$	
20313	20313	$\perp^{a,b}$	$1^1A_u + v_{30}(3b_{2g})^{a,b,d}$		20343
20428	20423	$\parallel^{a,b}$	$1^1B_{1g} + v_{23}(3a_u)^{a,b,d}$		20436
$\sim 20550$					
20612	20608 <sup>d</sup>	$\perp^{a,b}$	$1^1B_{1g} + v_{26} + v_6(6a_g)^{a,d}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1^1B_{1g} + v_{25}(2b_{3u}) \\ 1^1A_u + v_{10}(4b_{3g}) \end{array} \right.$	20571
20625					20607
20695	20688 <sup>d</sup>	$\parallel^a$	$?^a, 1^1A_u + 2 \times v_{30}(3b_{2g})^d$	?	
20699	20689	$\perp^{a,b}$	$1^1B_{1g} + v_{25}(2b_{3u})^{a,b}$	$1^1A_u + v_{29}(2b_{2g})^d$	20684
20751	20745	$\parallel^{a,b}$	$1^1A_u + v_{27}(1b_{1g})^{a,b,d}$		20792
20760	20755 <sup>d</sup>	$\perp^a$	$1^1A_u + v_{30} + v_6(6a_g)^{a,d}$		
20863	20862 <sup>d</sup>	$\parallel^a$	$1^1B_{1g} + v_{23} + v_6(6a_g)^{a,d}$		
20871	20869 <sup>d</sup>	$\perp^a$	$1^1B_{1g} + v_{24}(1b_{3u})^{a,d}$		20894
20978	20969	$\parallel^{a,b}$	$1^1B_{1g} + v_{22}(2a_u)^{a,b,d}$		21009
21144			$1^1B_{1g} + v_{25} + v_6(6a_g)^a$	$1^1A_u + v_{29} + v_6(6a_g)$	
21199			$1^1A_u + v_{27} + v_6(6a_g)^a$		
21225			$1^1B_{1g} + v_{23} + v_5(5a_g)^a$		
21247			$1^1B_{1g} + v_{26} + v_2(2a_g)^a$	$1^1A_u + v_9(1b_{3g})?$	21257

<sup>a</sup> Jet-Fluoreszenz-Erreger-Spektrum aus [213], soweit nicht anders notiert. Kursiv gedruckte Zahlen wurden aus Abb.1 dieser Arbeit abgelesen.

<sup>b</sup> Aus [217], soweit nicht anders notiert.

<sup>c</sup> Absorptionsspektrum aus [207].

<sup>d</sup> Jet-Fluoreszenz-Erreger-Spektrum aus [216].

Der wesentliche Unterschied zwischen den Interpretationen in [213, 217] und in [216] besteht in der Zuordnung der Bande bei  $20699\text{ cm}^{-1}$ . Die Berechnungen der vorliegenden Arbeit unterstützen deutlich die Zuordnung zu  $1^1A_u + \nu_{29}(2b_{2g})$  von Suzuka *et al.* [216], da die Zuordnung zu  $1^1B_{1g} + \nu_{25}(2b_{3u})$  [213, 217] zu einer nicht akzeptablen Abweichung von mehr als  $100\text{ cm}^{-1}$  vom berechneten Wert führen würde (CASSCF-Ergebnis; sowohl für  $1^1A_u:\nu_{29}$  als auch für  $1^1B_{1g}:\nu_{25}$  wird eine geringe Verfahrensabhängigkeit gefunden). Diese Zuordnung wird durch eine Bande bei  $21144\text{ cm}^{-1}$  im Jetspektrum [213] unterstützt. Diese Bande wurde  $1^1B_{1g} + \nu_{25} + \nu_6(6a_g)$  zugeordnet, woraus ein Wert von  $445\text{ cm}^{-1}$  für  $1^1B_{1g}:6a_g$  abgeleitet wurde. Dagegen wird in allen Fällen, in denen kein Zweifel daran besteht, dass eine Kombination von  $6a_g$  Teil des  $1^1B_{1g}$ -Systems ist, ein Wert von  $1^1B_{1g}:6a_g = 434 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die Zuordnung der Bande bei  $21144\text{ cm}^{-1}$  zu  $1^1A_u + \nu_{29} + \nu_6(6a_g)$ , die aus der Neuordnung der Bande bei  $20699\text{ cm}^{-1}$  hervorgeht, löst diese Diskrepanz auf, da andere, zweifelfrei zum  $1^1A_u$ -System zugehörige Banden einen Wert von  $1^1A_u:6a_g = 447 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  ergeben. Auf den ersten Blick scheint die Neuordnung der Bande bei  $20699\text{ cm}^{-1}$  nicht konsistent mit der frühen Arbeit von Hollas [207] zu sein, in der über eine  $35\text{ cm}^{-1}$ -Sequenz ausgehend von dieser Bande (Bande D, in [207], S. 1583) berichtet wurde. Diese wurde der Differenz der  $\nu_{26}(b_{3u})$ -Mode im GZ und im  $1^1B_{1g}$ -Zustand zugeordnet. Der scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn  $\nu_{26}(b_{3u})$  in  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  ungefähr dieselbe Frequenz besitzt ( $124\text{ cm}^{-1}$ ). In der Tat zeigen die CASSCF-Rechnungen praktisch identische  $\nu_{26}$ -Frequenzen für beide angeregten Zustände. Die nähere Betrachtung von Tabelle A in Hollas' Arbeit [207] zeigt zudem keine ausgeprägte  $35\text{ cm}^{-1}$ -Sequenz, sondern variierende Bandenabstände zwischen  $35.4\text{ cm}^{-1}$  ( $D_{000}^{200}\epsilon - D_{000}^{100}\epsilon$ ) und  $41.3\text{ cm}^{-1}$  ( $D_{000}^{100} - D_{000}^{000}$ ). Eine experimentelle Neuuntersuchung sollte einen genaueren Wert für  $1^1A_u:\nu_{26}$  ergeben.

Eine ähnliches Problem wie bei der  $21144\text{ cm}^{-1}$ -Bande tritt bei einer Bande bei  $20612\text{ cm}^{-1}$  auf, die in [213, 216] zugeordnet wurde als  $1^1B_{1g} + \nu_{26}(3b_{3u}) + 6a_g$ . Diese Zuordnung führt zu einem Wert von  $442\text{ cm}^{-1}$  für  $1^1B_{1g}:6a_g$ . In Anbetracht der hohen Genauigkeit des Jetspektrums [213] weicht dieser Wert zu stark von den zuvor erwähnten  $434\text{ cm}^{-1}$  ab. Aus den vorliegenden Berechnungen kann entweder  $1^1A_u + \nu_{10}(4b_{3g})$  oder wahrscheinlicher  $1^1B_{1g} + \nu_{25}(2b_{3u})$  vorgeschlagen werden. Im ersten Fall kann  $1^1B_{1g} + \nu_{25}(2b_{3u})$  dann zu einer sehr schwachen Struktur um  $20550\text{ cm}^{-1}$  im Jetspektrum zugeordnet werden, im zweiten Fall passt  $1^1A_u + \nu_{10}(4b_{3g})$  gut zur Bande bei  $20625\text{ cm}^{-1}$ . Das Fehlen experimenteller Polarisationsinformation für die Banden bei  $20550\text{ cm}^{-1}$  und  $20625\text{ cm}^{-1}$  verhindert eine genauere Zuordnung. Zusätzlich zu den Kombinationen mit  $6a_g$  wurden mehrere Kombinationen mit Moden von  $797\text{ cm}^{-1}$  und  $1069\text{ cm}^{-1}$  im Jetspektrum des  $1^1B_{1g}$ -Systems beobachtet. Zwei ähnliche Frequenzen wurden in der Gasphasenabsorption [207] und in Einkristallspektren [201, 200] gefunden, wobei aus letzteren auch ein Wert von  $804\text{ cm}^{-1}$  für eine  $a_g$ -Mode des  $1^1A_u$ -Zustands abgeleitet wurde. Während in der Zuordnung der  $797\text{ cm}^{-1}$ -Mode zu  $1^1B_{1g}:5a_g$  generelle Einigkeit besteht, wurde die  $1069\text{ cm}^{-1}$ -Mode entweder  $2a_g$  [207, 213] oder  $3a_g$  [201, 200] zugeordnet (Tab. 5.19). Die vorliegenden Berechnungen zeigen, dass beide Zuordnungen falsch sind. Die Mode bei  $1069\text{ cm}^{-1}$  ist

definitiv  $4a_g$ . Der Grund für die Fehlzurordnung der  $a_g$ -Moden<sup>26</sup> in früheren Arbeiten wird in Kap.5.3.5.5 diskutiert.

In [213] wurde die Zuordnung der Bande bei  $21247\text{ cm}^{-1}$  zu einer Kombination von  $\nu_{26}$  und der  $1069\text{ cm}^{-1}$ -Mode von  $1^1B_{1g}$  vorgeschlagen. Dies scheint inkonsistent innerhalb der experimentellen Messung zu sein, da die Summe der Wellenzahlen für der  $1^1B_{1g}$ -Ursprung ( $20045\text{ cm}^{-1}$ ) und der zwei Fundamente ( $1125$  und  $1069\text{ cm}^{-1}$ ) lediglich  $21239\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die Abweichung von  $8\text{ cm}^{-1}$  erscheint unakzeptabel angesichts der Tatsache, dass andere Kombinationen im Vergleich zur Summe ihrer Fundamente bis auf  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  genau sind. Basierend auf der Berechnungen dieser Arbeit kann die Bande tendenziell zu  $1^1A_u + \nu_9(1b_{3g})$  zugeordnet werden.

Die vibratorische Analyse klärt nicht die Unsicherheit bezüglich der Zuordnung von  $1^1A_u$  im Kristallspektrum (siehe Kap.5.1). Basierend auf den berechneten Daten kann jedoch eine tendenzielle Aussage gemacht werden: Über die Lokalisierung des 0-0-Übergangs von  $1^1B_{1g}$  ( $20059 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  [201, 222, 200]) und die Zuordnung der  $1^1B_{1g}$ -Moden  $\nu_{23}(a_u)$ ,  $\nu_{24}(b_{3g})$  und  $\nu_{26}(b_{3g})$  (Tab. 5.19) bestehen keine Zweifel. Mehrere Hinweise deuten jedoch darauf hin, dass die Zuordnung des  $1^1A_u$ -Ursprungs zur Bande bei  $20307\text{ cm}^{-1}$  in der Einkristallabsorption (Trommsdorffs Interpretation [201]) unwahrscheinlich ist: Zum Ersten impliziert sie eine starke Blauverschiebung ( $316\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum freien Molekül, die um eine Größenordnung größer ist als die entsprechende Verschiebung von  $1^1B_{1g}$  ( $15\text{ cm}^{-1}$ ). Es würde außerdem bedeuten, dass die Richtung der Verschiebung sich umkehrt, wenn sie in der Reihe zunehmender intermolekularer Wechselwirkungen betrachtet wird:  $7\text{ cm}^{-1}$  Rotverschiebung beim Übergang Gasphase  $\rightarrow$  Ne-Matrix und  $323\text{ cm}^{-1}$  Blauverschiebung bei Ne-Matrix  $\rightarrow$  Einkristall. Zum Zweiten wurden dem  $1^1A_u$ -System in dieser Interpretation lediglich zwei Signale zugeordnet (0-0 bei  $20307\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{30}$  bei  $20663\text{ cm}^{-1}$ ) [201]. Wie bereits zuvor in Kap.5.3.4 erwähnt wurde, lässt sich die Bande bei  $20307\text{ cm}^{-1}$  ebenso gut  $1^3B_{1u}$  zuordnen. Für die Bande bei  $20663\text{ cm}^{-1}$  können mehrere Vorschläge gemacht werden: eine Kombination  $1^1B_{1g} + \nu_{26} + \nu_6$ , wie es in [200] vorgeschlagen wurde,  $1^1B_{1g} + \nu_{25}$  oder eine Bande des  $1^3B_{1u}$ -Systems. Zum dritten muss – in Analogie zur Neuordnung der  $20699\text{ cm}^{-1}$ -Bande im Jetspektrum (s.o.) – die Zuordnung der Bande bei  $20735\text{ cm}^{-1}$  im Einkristallspektrum revidiert werden. In Trommsdorffs Interpretation [201] ist keine Möglichkeit einer Neuordnung der  $20735\text{ cm}^{-1}$ -Bande erkennbar, da der  $1^1A_u$ -Ursprung um  $\approx 300\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben wurde. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Interpretation nach DF [200] (siehe Kap.5.1) kein Problem durch die Neuordnung, da die Bande hier – wie im Jet –  $1^1A_u + \nu_{29}(2b_{2g})$  zugeordnet werden kann. Nichtsdestotrotz bleiben einige Inkonsistenzen in der Interpretation der  $1n\pi^*$ -Spektren: Eine der intensivsten Banden des Jetspektrums ist die  $z$ -polarisierte  $1^1B_{1g} + \nu_{23}(a_u)$ -Bande bei  $20428\text{ cm}^{-1}$ . Im Kristall wird kein vergleichbares Signal gefunden, denn die Bande bei  $20441\text{ cm}^{-1}$  scheint  $y$ -polarisiert [200] zu sein, was zu ihrer Zuordnung zu  $1^1B_{1g} + 3 \times \nu_{26}$  führte. Die Bande bei  $20735\text{ cm}^{-1}$  scheint  $z$ -polarisiert zu sein [200], was nicht in Übereinstimmung

<sup>26</sup>Eine ähnliche Fehlzurordnung wurde bereits beim  $1^3A_u$ -Zustand in Kap.5.3.5.3 beobachtet.



mit der originalen Zuordnung zu  $1^1B_{1g} + \nu_{25}(2b_{3u})$  ist, die  $y$ -Polarisierung erfordert. Eine Neuordnung zu  $1^1A_u + \nu_{29}(2b_{2g})$  ( $b_{2u}$ -Totalsymmetrie) leidet unter demselben Problem. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Polarisationsinformationen aus [200] nicht als sehr sicher angesehen werden können. Da die Moleküle in der  $(20\bar{1})$ -Ebene paarweise in einer Fischgrätenstruktur angeordnet sind, kann die Polarisationsinformation nicht direkt erhalten werden, sondern muss aus den Projektionen auf die kristallografische  $[102]$ - und  $b$ -Achse gewonnen werden. Verschiedene Domänen im Einkristall können das Absorptionsexperiment empfindlich beeinflussen. Experimentelle Neuuntersuchungen mit modernen spektroskopischen Methoden könnten hier Abhilfe schaffen.

### 5.3.5.5 Lokalisierung der symmetrischen CO-Streckmode

Wie in den vorangegangenen zwei Abschnitten bereits erwähnt wurde, mussten einige der höheren  $a_g$ -Moden der  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände neu zugeordnet werden. Die fehlerhafte Zuordnung in einigen der früheren Arbeiten beruht auf der Vermutung  $\nu_2(2a_g)$  besitze in den  $(1,3)n\pi^*$ -Zuständen überwiegend CO-str-Charakter, so wie es für den GZ der Fall ist. Ferner wurde vermutet, dass die Wellenzahl dieser Mode nach einer  $n\pi^*$ -Anregung abgesenkt werde und dass mit ihr starke Kombinationsbanden beobachtet werden können. Die vibronische Aktivität anderer  $a_g$ -Moden wurde als gering erachtet. Diese Vermutungen führten zu einer Zuordnung der höchsten beobachteten  $a_g$ -Mode zu  $\nu_2$  oder  $\nu_3$  mit CO-str-Charakter. In einer jüngeren Untersuchung wurde von Suzuka *et al.* [216] in Erwägung gezogen, dass bei der Anregung vom GZ in  $1^3A_u$  große Duschinski-Rotationen unter den  $a_g$ -Moden auftreten. In der folgenden Diskussion wird gezeigt, dass diese Annahme in der Tat zutreffend ist und dass für alle acht angeregten Zustände, die in dieser Arbeit untersucht wurden, eine verfeinerte Betrachtung für ein Verständnis der vibronischen CO-Schwingungsbänder notwendig ist.

Für ein qualitatives Verständnis muss zumindest die Kopplung zwischen CO- und C=C-str-Bewegungen betrachtet werden. Wie aus der PED in Tab. 5.21 zu erkennen ist, ist diese Kopplung im GZ stark. Für einige der angeregten Zustände werden dagegen dramatische Änderungen beobachtet. Die  $\nu_2$  Mode der  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände besitzt sehr wenig CO-str-Charakter. Die Schwingung mit dominantem CO-str-Charakter ist hier  $\nu_3$ .<sup>27</sup> Auch  $1^1B_{1g}:\nu_4$  und  $1^3A_u:\nu_4$  besitzen wesentliche CO-str Beiträge von nahezu 40% bzw. 30%. Der Hauptgrund für die Änderungen in der Modenreihenfolge und der Kopplung ist die Reduktion der CO-str-Kraftkonstante, die mit der Anregung in das CO-antibindende Orbital  $\pi_5$  einhergeht. Im Gegensatz zur CO-str- und C=C-str-Bewegungen wird die CH-Deformation (def) durch die  $n\pi^*$ -Anregung nicht signifikant beeinflusst. Als Konsequenz werden die Kräfte der Streck- und Deformationsbewegungen in den  $n\pi^*$ -Zuständen einander ähnlicher so dass ein erhöhter Prozentsatz von CH-def in den Moden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  beobachtet wird. Goodman und Brus' (GB) Beobach-

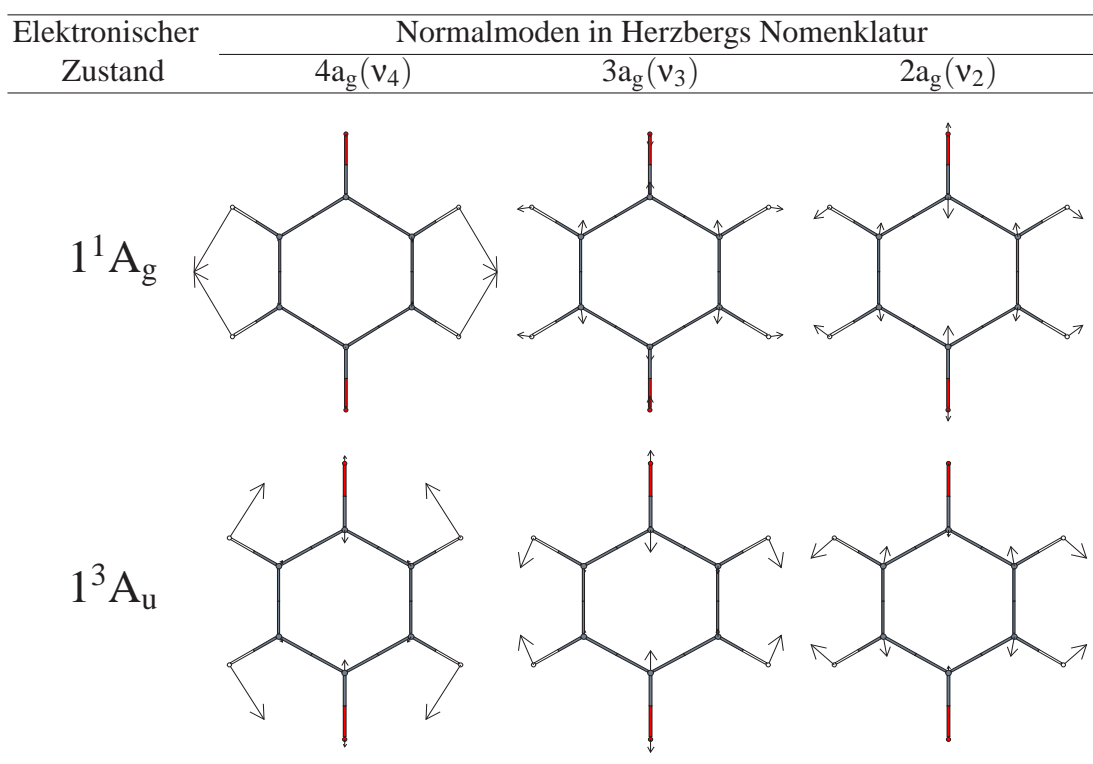
<sup>27</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden für  $PBQ^-$  gemacht [301, 266].

**Tab. 5.21:** PED (in % ) der totalsymmetrischen Moden mit überwiegendem C=C- und CO-Streckcharakter im GZ und in angeregten Zuständen. Spalten 3-6 geben Streckbewegungen an, Spalten 7 und 8 exozyklische Deformationsbewegungen. Spalte 9 gibt die *Ring-in-plane*-Deformation an.

Zustand:Mode	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	PED bezüglich innerer Koordinate						
		C-C-str	C=C-str	C-H-str	CO-str	CH-def	CO-def	Rip
a <sub>g</sub> -Moden mit überwiegend C=C Streckcharakter								
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>3</sub>	1589	0.4	50.1	0.5	43.3	5.6	0.0	0.0
1 <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> :v <sub>2</sub>	1511	12.2	54.2	0.1	0.1	26.0	0.0	7.4
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>2</sub>	1527	14.5	50.2	0.1	1.3	25.2	0.0	8.8
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> :v <sub>2</sub>	1518	14.2	50.7	0.1	0.6	26.1	0.0	8.4
1 <sup>1</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>2</sub>	1523	15.4	48.7	0.1	1.5	25.2	0.0	9.2
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> :v <sub>3</sub>	1450	2.5	65.6	0.1	19.6	11.7	0.0	0.6
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> :v <sub>2</sub>	1565	20.2	38.6	0.0	2.9	25.5	0.0	12.7
“1 <sup>1</sup> B <sub>3g</sub> ”:v <sub>3</sub>	1397	9.3	21.8	0.2	18.2	49.3	0.0	3.0
“1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub> ”:v <sub>2</sub>	1618	26.8	40.5	0.1	6.2	17.0	0.4	9.0
a <sub>g</sub> -Moden mit überwiegend CO Streckcharakter								
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>2</sub>	1684	14.2	21.9	0.0	43.8	9.4	0.0	10.7
1 <sup>3</sup> B <sub>1g</sub> :v <sub>3</sub>	1225	4.8	7.8	0.1	59.1	23.5	0.0	4.8
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>3</sub>	1236	5.0	10.0	0.1	68.7	11.3	0.0	4.8
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> :v <sub>3</sub>	1210	4.1	11.8	0.1	57.7	22.2	0.0	4.1
1 <sup>1</sup> B <sub>1g</sub> :v <sub>4</sub>	1086	19.4	4.5	0.0	38.5	29.3	0.0	8.3
1 <sup>1</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>3</sub>	1214	4.7	12.5	0.2	64.2	13.9	0.0	4.5
1 <sup>3</sup> B <sub>3g</sub> :v <sub>2</sub>	1645	14.8	15.2	0.0	52.9	7.7	0.0	9.4
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> :v <sub>4</sub>	1067	10.3	4.8	0.0	66.9	6.3	0.0	11.7
“1 <sup>1</sup> B <sub>3g</sub> ”:v <sub>2</sub>	1667	15.7	5.7	0.0	61.4	7.6	0.0	9.6
“1 <sup>1</sup> B <sub>3g</sub> ”:v <sub>5</sub>	721	31.3	9.7	0.1	37.1	1.5	0.0	20.3
andere a <sub>g</sub> -Moden								
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>1</sub>	3066	0.1	0.8	98.8	0.0	0.0	0.0	0.2
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>4</sub>	1135	2.0	10.8	0.0	1.9	84.5	0.0	0.8
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>5</sub>	757	86.1	6.3	0.3	1.5	0.8	0.0	5.1
1 <sup>1</sup> A <sub>g</sub> :v <sub>6</sub>	437	1.6	5.7	0.1	1.9	6.6	0.0	84.1
1 <sup>3</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>4</sub>	1095	15.1	6.8	0.0	29.5	41.8	0.0	6.8
1 <sup>1</sup> A <sub>u</sub> :v <sub>4</sub>	1098	16.7	4.7	0.0	31.3	40.6	0.0	6.7
1 <sup>3</sup> B <sub>1u</sub> :v <sub>3</sub>	1128	3.6	17.0	0.0	2.5	76.7	0.0	0.1
“1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub> ”:v <sub>3</sub>	1167	51.1	15.4	0.0	20.3	9.4	2.7	1.1
“1 <sup>1</sup> B <sub>1u</sub> ”:v <sub>4</sub>	1122	18.8	7.2	0.0	20.3	50.1	0.6	3.0



tung, dass  $1^3A_u:4a_g$  keine Phononenseitenbande aufweist [217], lässt sich aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nun besser verstehen: Das Auftreten ausgeprägter Phononenseitenbanden bei den  $1^3A_u:a_g$ -Anregungen wird in [217] hauptsächlich auf die Kopplung zu den entsprechenden vibronischen  $1^3B_{1g}$ -Zuständen zurückgeführt. Diese, mutmaßlich durch Phononen mit  $b_{1u}$ -Symmetrie vermittelte, vibronische Kopplung erfordert eine geringe energetische Separation der jeweiligen  $1^3A_u:a_g$ - und  $1^3B_{1g}:a_g$ -Paare. Mit zunehmender energetischer Separation werden die Phononenseitenbanden folglich schwächer. GB nahmen für  $1^3A_u:4a_g$  (ausschließlich) CH-def-Charakter an und folgerten daraus, dass die CH-def-Bewegung eine starke elektronische Aufspaltung zwischen  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$  bewirken müsse. Diese Folgerung ist jedoch weder aus MO-Betrachtungen noch aus anderweitigem chemischen Sachverstand verständlich und wird durch Betrachtung der CASSCF-Potentialkurven von  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$  entlang der  $1^1A_g:4a_g$ -Normalmode (85% CH-def-Charakter, 2% CO-str, s. Abb.5.16 und Tab.5.21) widerlegt. Für ein Verständnis wesentlich ist die Erkenntnis, dass die  $1^3A_u:4a_g$ -Mode signifikante CO-Streckbeiträge enthält (42% CH-def, 30% CO-str). Es ist die CO-Streckbewegung, entlang derer eine deutliche Gradientendifferenz zwischen der  $1^3B_{1g}$ - und der  $1^3A_u$ -PES beobachtet wird, nicht die CH-Deformation.



**Abb. 5.16:** Normalmoden  $v_4$ ,  $v_3$  und  $v_2$  im elektronischen Grundzustand und in  $1^3A_u$ . Zur Verdeutlichung der Verhältnisse zwischen CO-str, C=C-str- und CH-def-Bewegungen wurden die kartesischen Verschiebungsvektoren um den Faktor drei verlängert.

Bei den  $\pi\pi^*$ -Zuständen ist die Situation etwas komplizierter. Für  $1^3B_{3g}$  ist der CO-str-Charakter von  $\nu_2$  höher als im GZ. Dementsprechend besitzt  $1^3B_{3g}:\nu_3$  überwiegend C=C-str-Charakter. Auch für den auf CAS-Niveau verzerrten " $1^1B_{3g}$ "-Zustand ist  $\nu_2$  überwiegend von CO-str-Charakter, aber  $\nu_3$  erhält einen starken Beitrag von CH-def. Für  $1^3B_{1u}$  ist  $\nu_4$  die Mode mit überwiegendem CO-str-Charakter. Die niedrige Frequenz dieser Mode korrespondiert wieder mit einer starken Verminderung der CO-str-Kraftkonstante in diesem  $\pi\pi^*$ -Zustand, was anhand der Knotenstruktur der beteiligten Orbitale (vgl. Abb.5.10b, S.213 und Abb.5.11a, S.217) einfach eingesehen werden kann.  $1^3B_{1u}:\nu_2$  besitzt überwiegend C=C-str-Charakter mit einer Beimischung von C-C-str und CH-def. In  $1^3B_{1u}:\nu_3$  überwiegt der CH-def-Beitrag gegenüber C=C-str. Der verzerrte " $1^1B_{1u}$ "-Zustand verhält sich bezüglich  $\nu_2$  ähnlich wie  $1^3B_{1u}$ . Jedoch wird in " $1^1B_{1u}$ " keine dezidierte Mode gefunden, die von CO-str-Charakter dominiert wird. Vielmehr ist die CO-str-Bewegung in diesem Zustand über mehrere Normalmoden verteilt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die symmetrische CO-Streckbewegung in PBQ nicht mit einer bestimmten  $a_g$ -Mode, z.B.  $\nu_2$ , identifiziert werden kann. Der Charakter der jeweiligen Moden ändert sich drastisch für verschiedene elektronische Zustände und scheint darüber hinaus recht empfindlich von Umgebungseffekten abzuhängen.

### 5.3.5.6 Frequenzerhöhung der $2b_{2u}$ Mode im $1^3B_{3g}$ Zustand

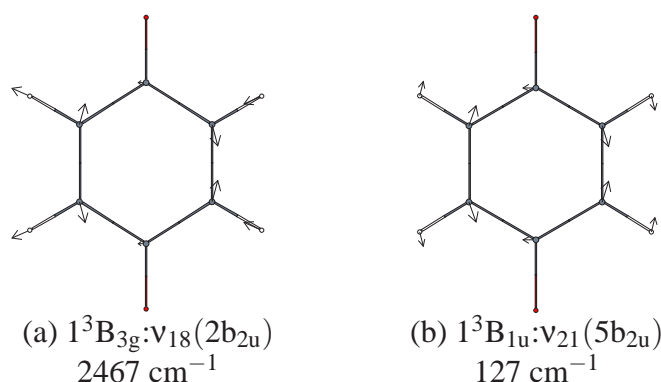
Nach den skalierten CASSCF-Frequenzen verschiebt sich die Frequenz der Mode  $\nu_{18}(2b_{2u})$  von  $1595\text{ cm}^{-1}$  im GZ zu  $2467\text{ cm}^{-1}$  im  $1^3B_{3g}$ -Zustand. Die extreme Frequenzerhöhung im angeregten Zustand im Vergleich zum GZ widerspricht den Erwartungen für Gerüstmoden; im Allgemeinen wird beim Übergang in  $\pi\pi^*$ -angeregte Zustände eine Absenkung der Frequenzen aufgrund der Schwächung der  $\pi$ -Bindungen beobachtet. Die am besten bekannte Ausnahme von diesem Verhalten ist die kekulé-artige<sup>28</sup>  $b_{2u}$ -Mode von Benzol, deren Frequenzerhöhung im angeregten Zustand ( $1^1B_{2u}$ ) mit Hilfe des *Kekulé Crossing*-Modells von Shaik *et al.* [306] erklärt wurde: Die Umwandlung zwischen den zwei Kekulé-Grenzstrukturen<sup>29</sup> entlang der  $b_{2u}$ -Mode führt zu einer vermiedenen Kreuzung. Als Folge davon besitzt die obere Potentialfläche ( $1^1B_{2u}$ ) eine stärkere Krümmung entlang dieser Mode, als die niedrigere PES ( $1^1A_g$ ). Die folgende Betrachtung zeigt, dass in PBQ ein analoger Mechanismus die Frequenzerhöhung der  $1^3B_{3g}:2b_{2u}$  bewirkt.

Wie bereits in Kap.5.3.3 diskutiert wurde, besitzt  $1^3B_{1u}$  den stärksten aromatischen Charakter unter den niedrig liegenden angeregten Zuständen von PBQ. Dieser Zustand koppelt zu dem benachbarten  $1^3B_{3g}$  entlang  $b_{2u}$ -Moden, unter denen die Kekulémode als besonders relevant vermutet werden darf. Eine Betrachtung der PED in Tab.5.22 und der kartesischen Verschiebungen in Abb.5.17 zeigt, dass  $1^3B_{3g}:\nu_{18}(2b_{2u})$

<sup>28</sup>Bezüglich einer Definition dieses Begriffs siehe Fußnote auf S.105.

<sup>29</sup>Die Grenzstrukturen lassen sich in einer simplifizierten Betrachtungsweise durch je eine einzelne Slaterdeterminante darstellen.

in der Tat im Wesentlichen die Kekulé-Interkonversionsbewegung beschreibt. Im niedrigeren  $1^3B_{1u}$ -Zustand beschreibt die energetisch extrem abgesenkte  $\nu_{21}(5b_{2u})$ -Mode ( $127\text{ cm}^{-1}$ ) die Kekulé-Bewegung.



**Abb. 5.17:** Kekulé-Moden der angeregten Zustände: (a)  $1^3B_{3g}$ , (b)  $1^3B_{1u}$ . Die kartesischen Verschiebungsvektoren wurden um den Faktor drei verlängert.

**Tab. 5.22:** PED der  $b_{2u}$ -Moden im GZ und im angeregten  $1^3B_{1u}$ -Zustand. Spalten 3-6 geben Streckbewegungen an, Spalten 7 und 8 exozyklische Deformationsbewegungen und Spalte 9 die *Ring-in-plane*-Deformation.

Zustand:Mode	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	PED bezüglich innerer Koordinate						
		C-C-str	C=C-str	C-H-str	CO-str	CH-def	CO-def	Rip
$1^3B_{1u}:\nu_{21}$	127	48.2	50.6	0.0	0.0	1.1	0.1	0.0
$1^3B_{1u}:\nu_{20}$	374	2.8	12.6	0.0	0.0	2.2	82.3	0.0
$1^3B_{1u}:\nu_{19}$	1087	29.5	1.3	0.1	0.0	61.6	7.4	0.0
$1^3B_{1u}:\nu_{18}$	1358	27.5	15.9	0.3	0.0	39.3	17.0	0.0
$1^3B_{1u}:\nu_{17}$	3075	0.2	0.3	99.4	0.0	0.0	0.1	0.0
$1^1A_g:\nu_{21}$	403	15.3	7.5	0.1	0.0	2.1	75.1	0.0
$1^1A_g:\nu_{20}$	1060	18.7	9.7	0.0	0.0	61.9	9.8	0.0
$1^1A_g:\nu_{19}$	1310	55.6	0.1	0.1	0.0	24.4	19.8	0.0
$1^1A_g:\nu_{18}$	1595	13.4	73.7	0.4	0.0	11.9	0.6	0.0
$1^1A_g:\nu_{17}$	3067	0.1	0.8	99.0	0.0	0.0	0.1	0.0

Abschließend sollte erwähnt werden, dass der soeben beschriebene *Kekulé Crossing*-Effekt mit den DFT-Verfahren (UB1LYP/UBLYP) nicht erfasst wird. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als der Effekt im Wesentlichen durch statische Korrelationsbeiträge bedingt wird, für die ein Multikonfigurationsansatz wie CASSCF notwendig ist. Wegen der vergleichsweise geringen Zustandsseparation zwischen  $1^3B_{1u}$  und  $1^3B_{3g}$  von PBQ wird auf CASSCF-Niveau ein stärkerer *Kekulé Crossing*-Effekt als im

( $1^1A_g/1^1B_{2u}$ )-Paar von Benzol prognostiziert. Für dieses sehr interessante Phänomen liegen bisher noch keine experimentellen Informationen vor.

### 5.3.5.7 Schwingungen im “ $1^1B_{3g}$ ” Zustand

Bei einer genaueren Betrachtung des vibronischen Spektrums des “ $1^1B_{3g}$ ”-Zustands von PBQ wird ersichtlich, dass noch kein detailliertes Verständnis der Schwingungsstruktur vorhanden ist. Selbst die Lokalisierung des 0-0 Übergangs ist ungeklärt. Um hier Abhilfe zu schaffen, sind die in der vorliegenden Arbeit berechneten vertikalen und adiabatischen Anregungsenergien (Tab.5.17) nicht genau genug. Hilfreicher ist die Betrachtung der skalierten Normalmodenfrequenzen aus Tab.5.19, wie es in [307] praktiziert wurde. Jedoch konnte auch hiermit keine eindeutige Aussage erreicht werden. Als weitere Hilfe zur Interpretation wurden daher vibronische Intensitäten berechnet. Diese wurden in der Dipolnäherung mit Hilfe des in Kap.2.7.4 beschriebenen Formalismus der Herzberg-Teller-Entwicklung des ÜM berechnet. Als Anfangszustand wurde die CASSCF-optimierte Geometrie des GZ verwendet. Für den Endzustand wurden in Anbetracht der Ungewissheit der Molekülgeometrie von “ $1^1B_{3g}$ ” ( $C_{2v}$  oder  $D_{2h}$ , vgl. Kap.5.3.3) Berechnungen an drei verschiedenen Geometrien durchgeführt: Zum ersten wurde die CASSCF-optimierte  $C_{2v}$ -Geometrie (Tab.5.16) verwendet, zum zweiten die CASSCF-optimierte Geometrie unter  $D_{2h}$ -Symmetrierestriktion (Tab.5.14) und zum dritten die gemittelte Geometrie (im Folgenden mit “Zwischenstruktur” bezeichnet) zwischen der CAS- $C_{2v}$ - und der CAS- $D_{2h}$ -Geometrie. Die drei Geometrien gehören in der genannten Reihenfolge zu den Punkten 1.0, 0.0 und 0.5 auf dem linear approximierten  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ -Relaxationspfad in Abb.5.13 auf S.219. Als Normalkoordinatensatz des Anfangszustands wurde der skalierte CASSCF-Normalkoordinatensatz (Frequenzen und kartesische Verschiebungsvektoren aus Kraftfeldskalierung, siehe Kap.5.2) verwendet. Als Normalkoordinatensatz des Endzustands wurde in allen Berechnungen der skalierte CAS- $C_{2v}$ -Normalkoordinatensatz verwendet. Die HT-Entwicklung wurde in erster Ordnung abgebrochen. Numerische Ableitungen des Übergangsmoments nach den Normalkoordinaten des “ $1^1B_{3g}$ ”-Zustands wurden an der GZ-Geometrie mit *floating orbital*-Wellenfunktionen auf INDO/S-SDCI-Niveau berechnet [247]. Dabei wurden 800 energieselektierte Konfigurationen und die Pariser-Parr-Approximation [308] für die Zweielektronenintegrale verwendet. Franck-Condon-Faktoren und Q-Integrale wurden mit der korrigierten Methode von Sharp und Rosenstock [13] berechnet, die in Kap. 4.1 vorgestellt wurde. Die in Kap. 4.1 geschilderte Erweiterung auf *hot bands* und höhere Obertöne ist für die Beschreibung des “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrums unverzichtbar, da es mutmaßlich von langen Progressionen dominiert wird und die Temperaturabhängigkeit der *hot band*-Intensitäten eine Zusatzinformation darstellt, die mit vorliegenden experimentellen Daten verglichen werden kann. Das Linienspektrum wurde bei Temperaturen zwischen 0 K und 450 K berechnet (in 25 K-Schritten). Um eine bessere optische Vergleichbarkeit mit den experimentellen Spektren zu erzielen, wurden die berechneten Linienspektren mit Lorentzkurven einer Breite von  $25\text{ cm}^{-1}$  (FWHM) gefaltet [309]. Die Fläche unter der Lorentzkurve ist der

Oszillatorstärke des vibronischen Übergangs proportional.

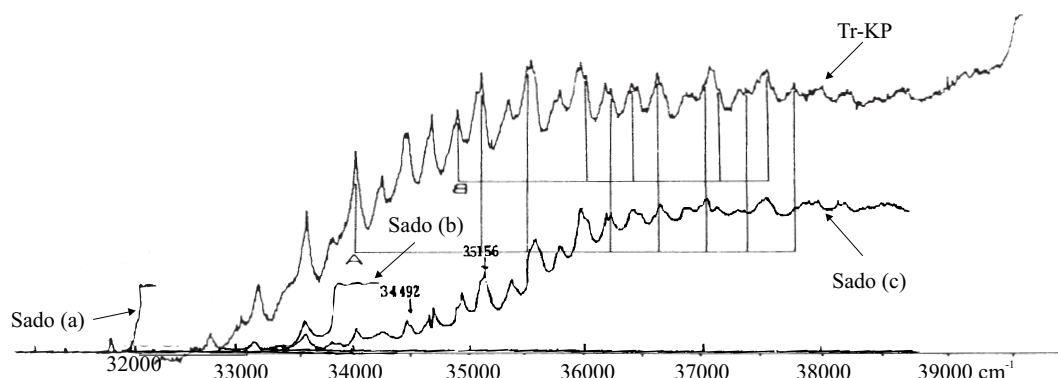
Bei der Diskussion der Resultate sollte berücksichtigt werden, dass im Rahmen der Berechnungen eine Vielzahl von Näherungen gemacht wurden, so dass keine quantitativen Ergebnisse erwartet werden können. Im Folgenden werden nach einer groben Gegenüberstellung der berechneten Daten und der experimentellen Fakten die bisher in der Literatur gegebenen Interpretationsansätze diskutiert. Es zeigt sich, dass die berechneten Daten mit keiner der bisher gegebenen Interpretationen in zufriedenstellende Übereinstimmung gebracht werden können. Eine neue Interpretation des “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrums wird vorgeschlagen.

Abb. 5.18 zeigt die experimentellen Gasphasenabsorptionsspektren von PBQ in der “ $1^1B_{3g}$ ”-Region zwischen  $32000\text{ cm}^{-1}$  und  $38000\text{ cm}^{-1}$ . Sie sind den Publikationen von Trommsdorff und Kahane-Paillous [208] und von Sado [206] entnommen. Die Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. In der Abbildung sind die Intensitäten der Teilspektren nicht gegeneinander normiert, so dass Temperatureffekte nur anhand der sich ändernden relativen Peakverhältnisse innerhalb der Teilspektren diskutiert werden können. Zusätzlich kann den experimentellen Arbeiten [206, 208] entnommen werden, dass Signale unterhalb von  $32000\text{ cm}^{-1}$  lediglich bei der höchsten Temperatur von  $120\text{ °C}$  detektiert werden konnten. Ohne sich auf eine bestimmte Interpretation festzulegen kann der Ursprung sicher zwischen  $32000$  und  $35000\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden. Der generelle Habitus der Spektren legt die Existenz zweier langer Progressionen nahe<sup>30</sup>. Banden der ersten Progression befinden sich bei  $32660, 33100, 33550, 34010, 34450, 34900 \dots\text{ cm}^{-1}$  und besitzen in grober Näherung einen Abstand von  $440\text{ cm}^{-1}$ . Banden der zweiten Progression befinden sich bei  $32950, 33400, 33800, 34240, 34680, 35110 \dots\text{ cm}^{-1}$  mit ähnlichen Abständen. In beiden Progressionen wächst die Intensität bis ca.  $36000\text{ cm}^{-1}$  monoton an. Um  $31800\text{ cm}^{-1}$  und um  $33800\text{ cm}^{-1}$  weist das Spektrum eine starke Temperaturabhängigkeit auf.

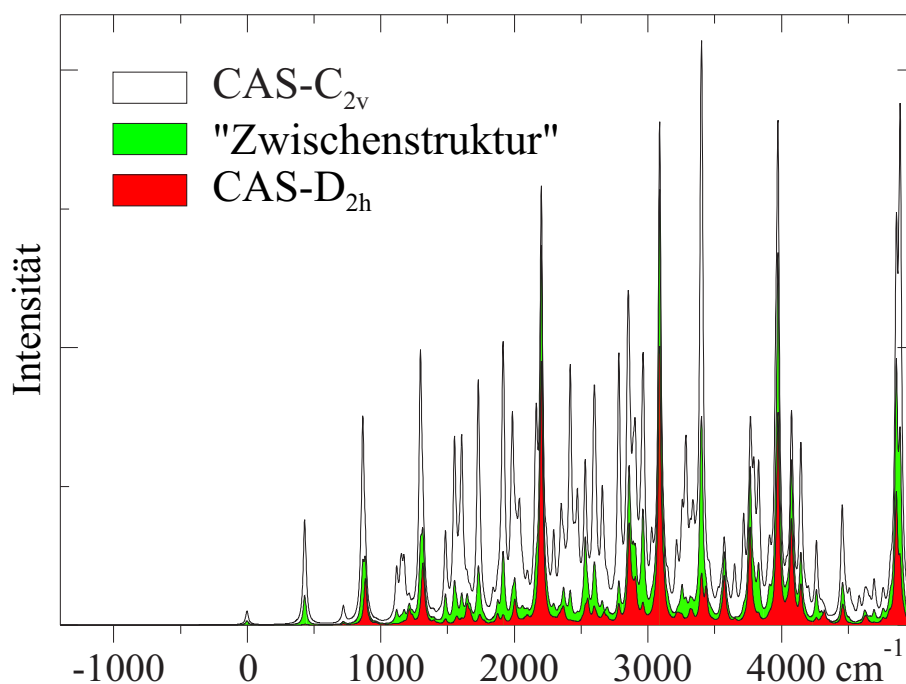
Abb. 5.19 zeigt die Abhängigkeit des berechneten Spektrums von der Molekülgeometrie des “ $1B_{3g}$ ”-Zustands bei  $T=0\text{ K}$ . Der Vergleich der relativen Bandenintensitäten bei verschiedenen Geometrien ist schwierig, da durch die Geometrieänderung das FC-Überlappintegral  $I_0 = I(0,0)$  (vgl. (4.35), S.123) stark geändert wird. In Abb. 5.19 wurden die Spektren unter der Annahme einer unveränderten Intensität des  $1^1A_g \rightarrow “1^1B_{3g}”$ :  $\nu_{27}(7b_2)$ -Übergangs gegeneinander normiert. Bei der Berechnung unter Zugrundelegung der  $D_{2h}$ -Geometrie ist der 0-0-Übergang nicht sichtbar. Die wesentlichen vibronisch aktiven Banden sind  $\nu_{27}(7b_2)$ <sup>31</sup> bei  $886\text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=}\nu_{20}(4b_{2u})$  in  $D_{2h}$ ) und  $\nu_{26}(6b_2)$  bei  $1214\text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{=}\nu_{19}(3b_{2u})$  in  $D_{2h}$ ) sowie Obertöne und Kombinationen dieser Moden mit totalsymmetrischen Moden, insbesondere  $\nu_{11}(11a_1)$  ( $\hat{=}\nu_6(6a_g)$  in  $D_{2h}$ ). Im Bereich zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des 0-0-Übergangs

<sup>30</sup>Es soll zunächst offen bleiben, ob und inwieweit diese Progressionen in Richtung niedriger Wellenzahlen durch *hotband*-Aktivitäten bedingt werden.

<sup>31</sup>Zwecks besserer Unterscheidbarkeit werden hier und im Folgenden für die Moden des angeregten Zustands die Klassenbezeichnungen der Punktgruppe  $C_{2v}$  verwendet (s. Tab.5.19) und für die Moden des GZ Klassenbezeichnungen aus  $D_{2h}$ .



**Abb. 5.18:** Experimentelle Gasphasenspektren von des  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g}$ -Übergangs von PBQ. Spektrum "Tr-KP", entnommen aus [208], wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, die Spektren "Sado(a,b,c)" aus [206] bei 120, 90 bzw. 60 °C. Die Intensität der Teilspektren ist nicht gegeneinander normiert.



**Abb. 5.19:** Abhängigkeit des vibronischen " $1^1B_{3g}$ "-Spektrums von der " $1^1B_{3g}$ "-Endzustandsgeometrie (CAS- $D_{2h}$ -, CAS- $C_{2v}$ - oder "Zwischenstruktur" (siehe Text)). Alle Spektren wurden bei  $T=0$  K berechnet und sind anhand der Intensität des  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g} : v_{27}(b_2)$  Übergangs gegeneinander normiert. Unter Zugrundelegung der  $D_{2h}$ -Geometrie weist das Spektrum in den Bereichen zwischen 1400-2100  $cm^{-1}$  sowie zwischen 2300-2700  $cm^{-1}$  nur eine schwache vibronische Aktivität auf.



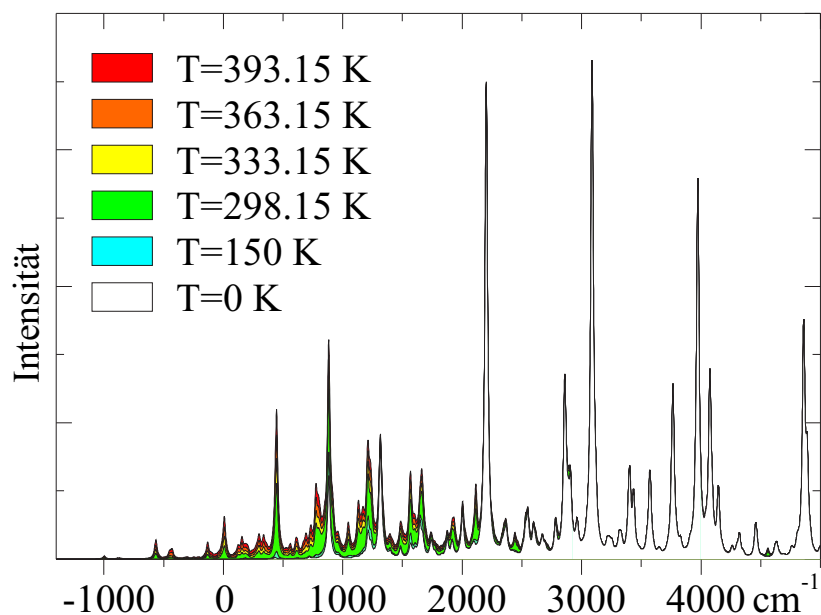
zeigt sich im  $D_{2h}$ -Spektrum nur eine sehr geringe vibronische Aktivität, die nicht mit dem monotonen Anstieg der experimentell beobachteten  $440\text{ cm}^{-1}$ -Progressionen vereinbar ist (wenigstens eine Bande dieser Progressionen müsste in diesen Bereich fallen, egal wo der 0-0-Übergang im Rahmen der im vorangegangenen Absatz gesetzten Grenzen lokalisiert wird). Entsprechendes gilt für den Bereich zwischen  $2300\text{ cm}^{-1}$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Mit zunehmender Verzerrung des " $1^1B_{3g}$ "-Zustands in  $C_{2v}$ -Symmetrie nimmt die vibronische Aktivität in den oben genannten Bereichen zu. Hierzu tragen insbesondere Übergänge in totalsymmetrische ( $a_1$ ) Moden bei, die aufgrund der mit der Verzerrung einhergehenden Aufhebung des Symmetrieverbots erlaubt und zunehmend dominant werden. Die vibronische Aktivität der Moden, die schon bei Restriktion von " $1^1B_{3g}$ " auf  $D_{2h}$  erwähnt wurden, bleibt bestehen. Daraus kann gefolgert werden, dass die in Kap. 5.3.3 gemutmaßte Verzerrung von " $1^1B_{3g}$ " in  $C_{2v}$ -Symmetrie wahrscheinlich ist. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Spektren in Abb. 5.19 bei  $T=0\text{ K}$  berechnet wurden und somit keine *hotband*-Aktivität zeigen. Zur weiteren Absicherung der vermuteten Verzerrung muss daher überprüft werden, ob in den oben genannten Bereichen *hotband*-Aktivitäten vorliegen.

Abb. 5.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit des  $1^1B_{3g}$ -Spektrums unter Zugrundelegung von  $D_{2h}$ -Symmetrie. Im Bereich zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$  ist eine *hotband*-Aktivität erkennbar. Diese reicht in ihrer Quantität nicht aus, um das im Experiment beobachtete monotone Ansteigen der Progressionsbanden zu begründen. Die *hotband*-Aktivität zwischen  $0\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  ist deutlich größer. Im Bereich zwischen  $2300\text{ cm}^{-1}$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  wird kaum eine Temperaturabhängigkeit beobachtet. Eine weitaus größere *hotband*-Aktivität wird unter Zugrundelegung der  $C_{2v}$ -verzerrten Strukturen erhalten. Abb. 5.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit des " $1^1B_{3g}$ "-Spektrums unter Verwendung der CAS- $C_{2v}$ -Symmetrie. Um  $430$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  sind zwei extrem intensive *hotbands* erkennbar, die oberhalb der Raumtemperatur die intensivsten Banden des Spektrums darstellen. Dies ist nicht mit dem im Experiment beobachteten, monotonen Intensitätsanstieg der Progressionen bei Raumtemperatur vereinbar. Offenbar wurde in der CASSCF-Geometrieoptimierung eine zu starke Verzerrung der  $1^1B_2$ -Geometrie erhalten, weswegen große FC-Faktoren mit dem Endzustand nur dann resultieren, wenn das Molekül bereits durch die Normalmodenaktivität des GZ geeignet verzerrt wird. Wie in Abb. 5.22 gezeigt wird, nimmt die extreme Intensität der *hotbands* um  $430$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  mit abnehmender Verzerrung des " $1^1B_{3g}$ "-Zustands ab.

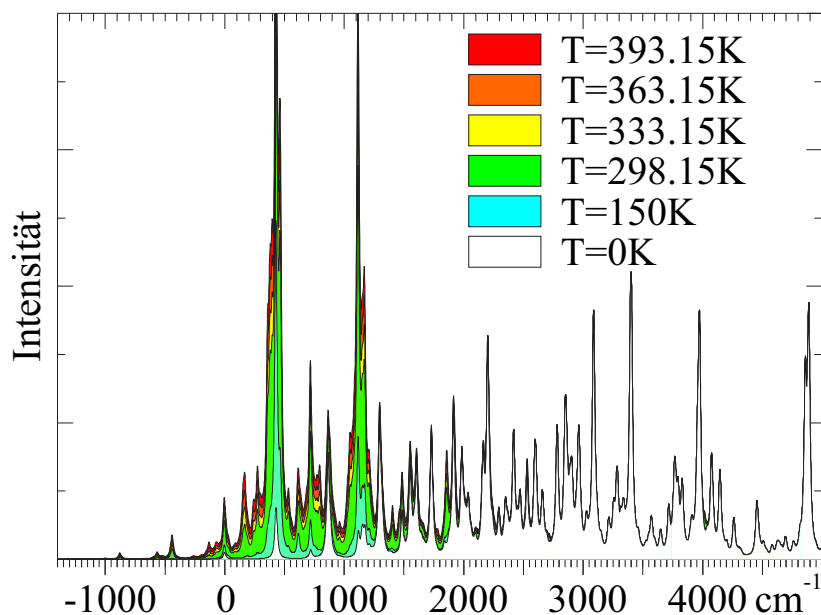
Zusammenfassend kann aus dem groben Spektrenhabitus des berechneten " $1^1B_{3g}$ "-Spektrums in Abhängigkeit von der Geometrie und der Temperatur im Vergleich zum experimentellen Spektrum folgendes Zwischenergebnis festgehalten werden: " $1^1B_{3g}$ " besitzt vermutlich  $C_{2v}$ -Geometrie. Die Verzerrung aus  $D_{2h}$  ist offenbar jedoch deutlich geringer, als die in der CASSCF-Geometrieoptimierung erhaltene. Es sei betont, dass für diese Folgerung keine Festlegung des 0-0-Übergangs vonnöten war. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird das berechnete Spektrum an  $C_{2v}$ -Geometrie verwendet.

Nun kann eine verfeinerte Betrachtung erfolgen. Als Ansatzpunkt für eine Festlegung des 0-0-Übergangs erscheint es sinnvoll, zunächst die vorangegangenen Inter-

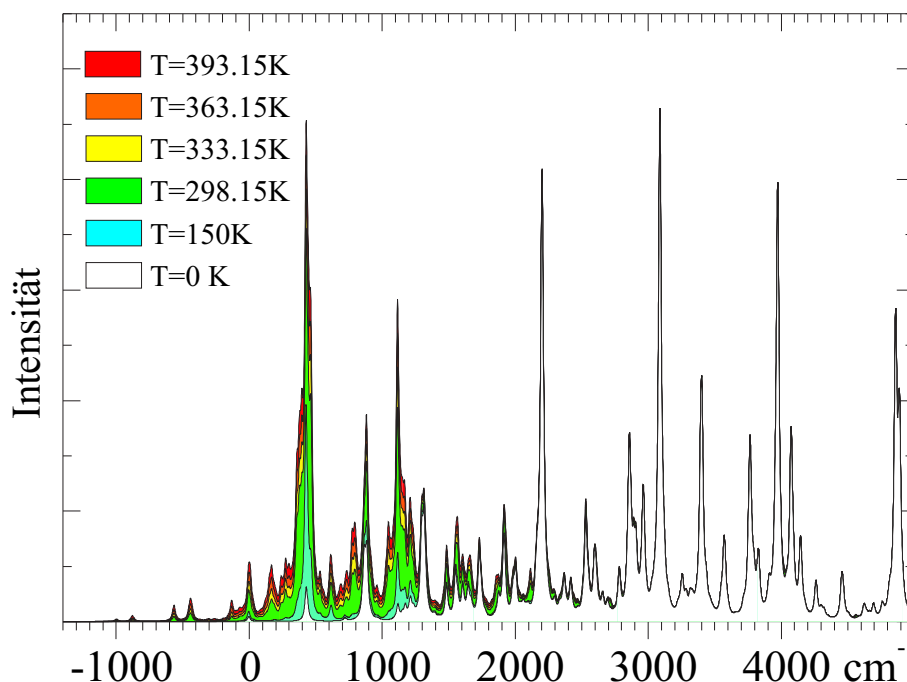




**Abb. 5.20:** Temperaturabhängigkeit ( $T=0, 150, 298.15, 333.15, 363.15, 393.15\text{ K}$ ) des vibronischen  $^1B_{3g}$ -Spektrums unter Annahme der  $D_{2h}$ -Geometrie für " $^1B_{3g}$ ". In den Bereichen zwischen  $1400\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen  $2300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  weist das Spektrum eine schwache vibronische Aktivität auf.



**Abb. 5.21:** Temperaturabhängigkeit des " $^1B_{3g}$ "-Spektrums unter der Annahme der  $CAS\text{-}C_{2v}$ -Symmetrie für " $^1B_{3g}$ ". Oberhalb der Raumtemperatur bilden *hotbands* um  $430$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  die intensivsten Banden. Ab  $2000\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $0\text{-}0$ -Übergangs verlaufen die Spektren nahezu identisch.



**Abb. 5.22:** Temperaturabhängigkeit des vibronischen  $^1B_{3g}$ -Spektrums unter Annahme der “Zwischenstruktur” (siehe Text). Die *hotband*-Intensität der Banden um  $430$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  ist geringer als in Abb. 5.21.

pretationen zu betrachten. Eine Interpretation des Spektrums wurde zuerst von Sado vorgenommen [206] und später von Trommsdorff und Kahane-Paillous [208] (im Folgenden mit Tr-KP abgekürzt) revidiert. In beiden Interpretationen wird  $D_{2h}$ -Symmetrie des angeregten Zustands zugrunde gelegt. Der Übergang  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g}$  ist demnach dipolverboten, und es liegt nahe, vibronisch aktive Banden mit Moden von  $b_{2u}$ -Symmetrie zu identifizieren, die  $1^1B_{3g}$  mit dem starken dipolerlaubten  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1u}$  Übergang koppeln.

Nach Sado [206] befindet sich ein *false origin* bei  $35156\text{ cm}^{-1}$ , der durch die CO-Deformationsmode  $1^1B_{3g}:v_{21}(b_{2u})$  vermittelt wird. Die Bande bei  $34492\text{ cm}^{-1}$  wird als *hotband*-Übergang der Art  $1^1A_g:v_{21}(b_{2u}) \rightarrow 1^1B_{3g}$  gedeutet. Der 0-0 Übergang wird somit ungefähr auf  $34800\text{ cm}^{-1}$  festgelegt, wenn für die  $1^1B_{3g}:v_{21}(b_{2u})$ -Mode ein Wert von  $360\text{ cm}^{-1}$  angenommen wird. Die weitere vibronische Struktur wird in Sados Interpretation im Wesentlichen durch Kombinationen von  $v_{21}$  mit den  $a_g$  Moden  $v_6$ ,  $v_5$  und  $v_3$  des GZ (*hotband*-Kombinationen) und des angeregten Zustands erklärt, deren Wellenzahlen im angeregten Zustand auf  $435$ ,  $692$  und  $1560\text{ cm}^{-1}$  geschätzt werden. Eine Progression im Bereich zwischen  $31336\text{ cm}^{-1}$  und  $34032\text{ cm}^{-1}$  wird als einem anderen elektronischen Übergang zugehörig vermutet.

Zu einem anderen Ergebnis gelangten Tr-KP [208], in deren Interpretation der  $1^1B_{3g}$ -Übergang alleine für die vibronische Struktur zwischen  $31300$  und  $38000\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich gemacht wird. Der nicht sichtbare 0-0 Übergang wird bei etwa

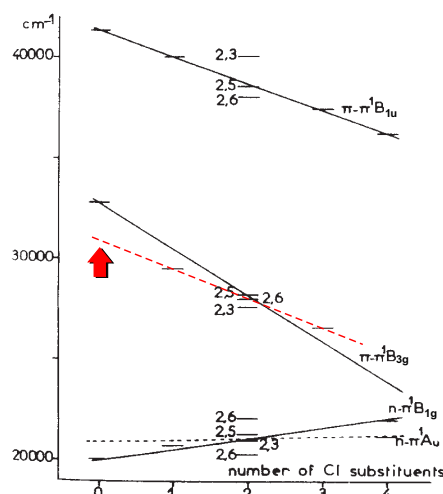
32800 cm<sup>-1</sup> lokalisiert. Die vibronische Struktur wird von den Autoren interpretiert als Progressionen von a<sub>g</sub>-Moden auf zwei *false origins* bei 34023 cm<sup>-1</sup> (Bande A:0-0+1223 cm<sup>-1</sup>) und bei 34936 cm<sup>-1</sup> (Bande B:0-0+2136 cm<sup>-1</sup>). Für die *false origins* wird b<sub>2u</sub>-Symmetrie postuliert. Aus den Progressionen werden drei verschiedene a<sub>g</sub>-Moden des angeregten Zustands mit Frequenzen von 435, 1125 und 1525 cm<sup>-1</sup> extrahiert. Ausgeprägte Banden im Bereich kleinerer Wellenzahlen werden als *hot bands* interpretiert.

Ohne die Verwendung berechneter Intensitäten ist aus einer Betrachtung der theoretischen Ergebnisse bereits leicht ersichtlich, dass Sados Interpretation nicht aufrecht erhalten werden kann: Ein Fehler in der Berechnung der adiabatischen CASPT2-Anregungsenergie von 1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub> von 0.74 eV erscheint unwahrscheinlich. Weiterhin wird in der Region um 31336 cm<sup>-1</sup> (3.89 eV) kein weiterer elektronischer Übergang gefunden (vgl. Tab.5.10). Der Bandenabstand zwischen der 35156 cm<sup>-1</sup>- und der 34492 cm<sup>-1</sup>-Bande beträgt 664 cm<sup>-1</sup> und sollte nach Sado der Summe der Frequenzen 1<sup>1</sup>A<sub>g</sub> : ν<sub>21</sub>(b<sub>2u</sub>) + 1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub> : ν<sub>21</sub>(b<sub>2u</sub>) entsprechen. Nach den vorliegenden Berechnungen wird jedoch für die Summe ein deutlich größerer Wert von 403+331=734 cm<sup>-1</sup> erhalten. Keine der berechneten totalsymmetrischen Moden des “1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub>”-Zustands besitzt eine Frequenz nahe bei 1560 cm<sup>-1</sup>.

Die Interpretation von Tr-KP scheint zunächst mit den theoretischen Berechnungen besser vereinbar zu sein: Die berechneten Frequenzen ν<sub>11</sub>(a<sub>1</sub>): 433 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>7</sub>(a<sub>1</sub>): 1121 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>4</sub>(a<sub>1</sub>): 1486 cm<sup>-1</sup> stimmen in guter Näherung mit den oben angegebenen experimentellen Werten für die totalsymmetrischen Moden überein. Bande A könnte mit ν<sub>26</sub>(b<sub>2</sub>):1214 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden. Für Bande B existiert zwar keine b<sub>2u</sub>-analoge Mode mit geeigneter Frequenz, jedoch könnte sie mit einer Kombination wie etwa ν<sub>9</sub>(a<sub>1</sub>) + ν<sub>24</sub>(b<sub>2</sub>) = 2115 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden. In mehreren Punkten stimmt die Interpretation jedoch nicht gut mit den theoretischen Ergebnissen überein bzw. ist nicht schlüssig im Hinblick auf andere experimentelle Befunde:

- Die berechnete adiabatische CASPT2-Anregungsenergie von 3.57 eV für 1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub> (s. Tab.5.17) ist 0.5 eV kleiner als der von Tr-KP prognostizierte Übergang bei 4.07 eV (32800 cm<sup>-1</sup>), was einen außergewöhnlich großen Fehler der CASPT2-Methode bedeuten würde. Dies legt einen niedrigeren Wert für den 0-0-Übergang nahe
- Die Extrapolation der Anregungsenergie von PBQ-h<sub>4</sub> aus der Reihe der Mono-, Di- und Trichloro-PBQ-Derivate, die erstmals in einer Untersuchung von Trommsdorff [201] gezeigt wurde, legt ebenfalls einen niedrigeren Wert für die Anregungsenergie nahe (s. Abb.5.23)
- Aus der CASSCF-Geometrieoptimierung des “1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub>”-Zustands geht eine leichte Verzerrung des Moleküls in C<sub>2v</sub>-Symmetrie hervor. Der “1<sup>1</sup>B<sub>3g</sub>”-Zustand geht somit über in 1<sup>1</sup>B<sub>2</sub>, und der elektronische Übergang aus dem Grundzustand ist nicht mehr streng dipolverboten. Ohne detaillierte Kenntnisse der vibronischen Intensität können daraus folgende Schlüsse gezogen werden:

- Der 0-0-Übergang sollte prinzipiell detektierbar sein
- Neben den oder anstatt der auf *false origins* basierenden Progressionen kann das Spektrum nun auch von einfachen Progressionen in totalsymmetrischen Moden geprägt sein.



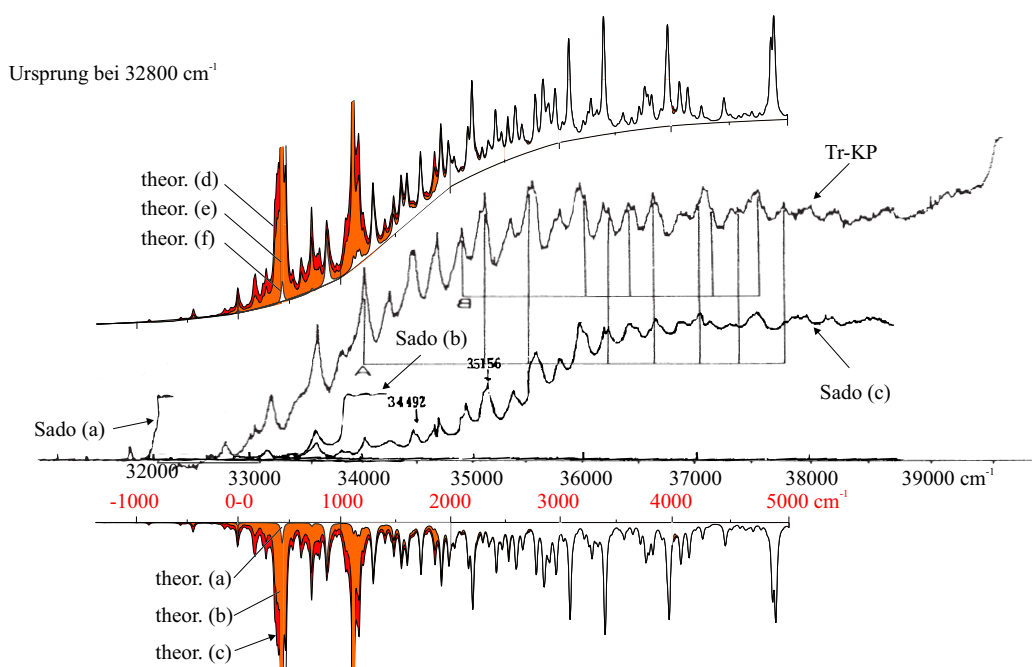
**Abb. 5.23:** 0-0 Übergänge der angeregten Zustände von PBQ- $h_4$  und verschiedener Chloro-Derivate (entnommen aus [201] und modifiziert). Die Extrapolation der  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{3g}$ -Anregungsenergie von PBQ- $h_4$  aus den Werten der Chloro-Derivate (gestrichelte Linie und Pfeil) lässt auf einen niedrigeren Wert schließen.

Aus den Intensitätsberechnungen erwachsen weitere Zweifel an der Zuordnung von Tr-KP. Andere als die von Tr-KP prognostizierten Moden weisen eine starke vibronische Aktivität auf. Die intensivsten Progressionen und einzelne markante Banden werden in Abb. 5.24 gezeigt. Eine entsprechende Tabelle befindet sich in Anhang E. Danach wird das Spektrum im Wesentlichen von Progressionen der Mode  $1^1B_2:11a_1$  geprägt, die der Mode  $6a_g$  des Grundzustands entspricht. Die Progression  $11a_1^n$  besitzt Banden merklicher Intensität für  $n \in [0, 10]$ . Das nullte Glied ist der schwach sichtbare 0-0-Übergang, die maximale Bandenintensität der Progression wird bei  $n=3$  erreicht. Die  $11a_1$ -Mode bildet Kombinationen mit mehreren anderen totalsymmetrischen Moden, von denen insbesondere die Progressionen  $11a_1^n + 7a_1$  ( $n \in [0, 8]$ ,  $7a_1 \hat{=} 4a_g$ ) und  $4a_1^n + 11a_1$  ( $n \in [1, 3]$ , <sup>32</sup>) intensive Banden aufweisen. Eine weitere wesentliche Progression ist die Kombination  $7b_2^n + 11a_1$  ( $n \in [1, 5]$ ). Der Mode  $\nu_{27}(7b_2)$  bei  $885 \text{ cm}^{-1}$  entspricht  $\nu_{20}(4b_{2u})$  des Grundzustands.  $7b_2$  besitzt selbst dann eine starke vibronische

<sup>32</sup> $4a_1$  kann aufgrund der starken Duschinski-Rotation nicht einer bestimmten Mode des GZ zugeordnet werden. Die vier GZ Moden  $\nu_2(a_g)$ ,  $\nu_{13}(2b_{1u})$ ,  $\nu_3(a_g)$  und  $\nu_{14}(3b_{1u})$  besitzen ähnlich große Anteile an  $4a_1$ .



Aktivität, wenn die hier gemutmaßte Verzerrung des “ $1^1B_{3g}$ ”-Zustands sich als fehlerhaft erweisen sollte. In der Interpretation von Tr-KP spielt die Mode hingegen keine Rolle. Umgekehrt wird für den Übergang  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_2:6b_2$ , der von Tr-KP mit der intensiven Bande A identifiziert wird, nur eine schwache Intensität errechnet, die 18 Mal geringer ist, als die des benachbarten Übergangs  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_2:11a_1^3$ . Auch die Temperaturabhängigkeit des berechneten Spektrums deckt sich nicht mit den experimentellen Befunden: In Abb.5.25 zeigt der Vergleich des Spektrums von Tr-KP bei Raumtemperatur mit den Spektren von Sado bei 60, 90 und 120 °C (Sado(c), Sado(b) und Sado(a)) eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Peaks bei  $33800\text{ cm}^{-1}$  sowie das Auftreten heißer Banden um  $32000\text{ cm}^{-1}$ . Dagegen zeigen die berechneten vibronischen Spektren “theor.(a-e)” nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit bei  $33800\text{ cm}^{-1}$  und  $32000\text{ cm}^{-1}$ , wenn der 0-0-Übergang (wie in Abb.5.25) auf  $32800\text{ cm}^{-1}$  festgelegt wird. Zwar mag dies an der mangelnden Genauigkeit der vibronischen Rechnung liegen; Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass aus der Rechnung offensichtlich eher eine zu starke denn eine zu schwache *hotband*-Aktivität prognostiziert wird. Die Ursachen hierfür wurden oben diskutiert.



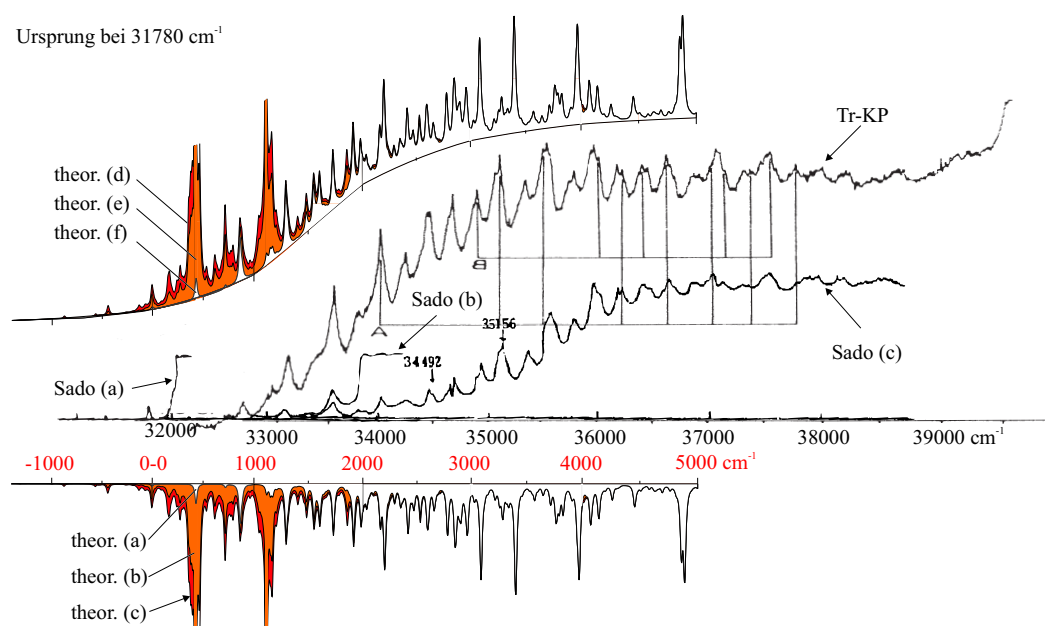
**Abb. 5.25:** Vergleich experimenteller (vgl. Abb.5.18) und theoretisch berechneter Spektren des “ $1^1B_{3g}$ ”-Zustands. Die theoretisch berechneten Spektren wurden für Temperaturen von 0 K (theor.(a,d)), 298.15 K (theor.(b,e)) und 393.15 K (theor.(c,f)) simuliert. Zwecks einer besseren Vergleichbarkeit mit dem Experiment wurde bei den Spektren “theor.(d,e,f)” eine ungefähre Basislinienkorrektur durchgeführt. Der 0-0-Übergang der berechneten Spektren wurde gemäß der Interpretation in [208] auf  $32800\text{ cm}^{-1}$  festgesetzt. Aufgrund der schwachen Temperaturabhängigkeit des berechneten Spektrums in den Bereichen um  $31800\text{ cm}^{-1}$  und  $33800\text{ cm}^{-1}$  ist die Übereinstimmung mit dem Experiment jedoch nicht zufriedenstellend.

Zum Auffinden einer neuen Zuordnung kann das berechnete Spektrum entlang der Wellenzahlachse gegen die experimentellen Spektren verschoben werden. Es zeigt sich jedoch, dass auf diese Weise mehrere Interpretationsmöglichkeiten gefunden werden. Bedauerlicherweise ist das Spektrum in [208] nur in einem groben Maßstab abgedruckt. Darüber hinaus ist es unzulänglich tabelliert und in der Wellenzahlskala nicht metrisch aufgetragen. Auch stimmen die Tabellenwerte von Sado [206] nicht mit denen von Tr-KP [208] überein. Alle abgelesenen Zahlenwerte sind mit einer geschätzten Ungenauigkeit von etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  behaftet. Auf theoretischer Seite muss aufgrund der harmonischen Näherung insbesondere die Genauigkeit der Bandenlagen und -intensitäten der höheren Obertöne in Frage gestellt werden. Erschwerend für die Interpretation kommt hinzu, dass die berechnete Wellenzahl der Mode  $7b_2$  ( $885\text{ cm}^{-1}$ ) ungefähr doppelt so groß ist, wie die der Mode  $11a_1$  ( $433\text{ cm}^{-1}$ ).

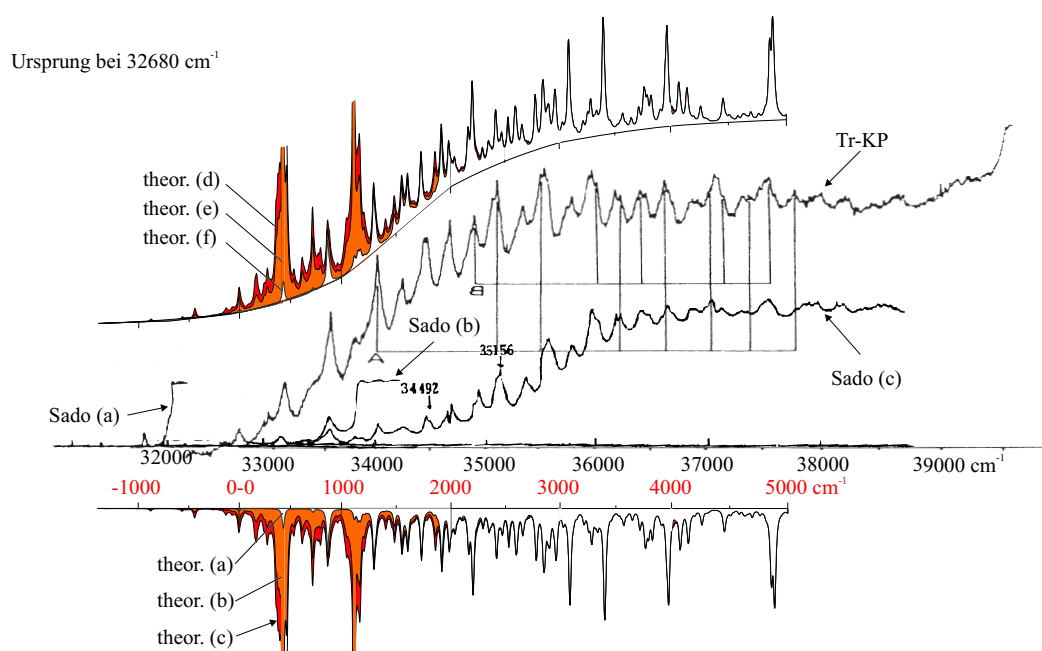
Wie eingangs erwähnt wurde legt der generelle Habitus des experimentellen Spektrums die Existenz zweier langer Progressionen nahe. Anhand der Symmetrie und der berechneten Frequenzen der Normalmoden können für diese zwei Systeme Progressionen in der Mode  $11a_1$  (bzw.  $6a_g$  für *hotbands*) angenommen werden, wobei einerseits die reine Obertonprogression  $11a_1^n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) und andererseits eine Kombination von  $11a_1^n$  mit einer weiteren totalsymmetrischen Mode wahrscheinlich ist.

In Anbetracht der relativen Frequenzverschiebung der beiden Bandensysteme um  $+270\text{ cm}^{-1}$  (oder  $n \cdot 440 + 270\text{ cm}^{-1}$ ) und der Ungenauigkeiten der experimentellen und theoretischen Daten sind mehrere Kombinationen von Moden denkbar. Die früher aufgestellte These, dass es sich bei der zweiten Progression um  $11a_1^n + 10a_1$  ( $10a_1 \hat{=} 5a_g$ ) handeln könnte, führte zu einer Lokalisierung des 0-0 Übergangs um  $31780\text{ cm}^{-1}$  [307]. Die Ergebnisse der Intensitätsberechnungen bestätigen diese Vermutung jedoch nicht. Hiernach besitzt Mode  $10a_1$  nur eine schwache vibronische Aktivität. Auch wird der starke Temperatureffekt der Bande bei  $33800\text{ cm}^{-1}$ , der im experimentellen Spektrum beobachtet wird, nicht befriedigend durch das berechnete Spektrum erklärt (s. Abb.5.26). Nach den Intensitätsberechnungen bieten sich für die zwei Bandensysteme die Progressionen  $11a_1^n$  und  $11a_1^n + 7a_1$  ( $7a_1 \hat{=} 4a_g$ ) an. Die Frequenz der  $7a_1$ -Mode beträgt  $1121\text{ cm}^{-1}$ . Für die oben erwähnte Näherungsformel  $n \cdot 440 + 270$  zur Berechnung der relativen Verschiebung der Bandensysteme wird demnach  $n = 2$  erhalten. Eine akzeptable Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum kann erhalten werden, wenn der 0-0 Übergang bei  $\approx 32680\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert wird (s. Abb.5.27). Danach werden die Banden bei 33100, 33550, 34010, 34450, 34900...  $\text{cm}^{-1}$  durch die Progression  $11a_1^n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ) gebildet. Die Banden bei 34240, 34680, 35110, 35550...  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen  $11a_1^n + 7a_1$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ). Schultern um 32900, 33400 und  $33800\text{ cm}^{-1}$  werden durch *hotbands* verursacht. Die Progression  $7b_2^n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) trägt zu den Banden um 34010, 34900, 35780, 36660 und  $37530\text{ cm}^{-1}$  bei. Aufgrund zahlreicher Unsicherheiten der experimentellen und theoretischen Daten sollte diese Zuordnung nicht als zweifelsfrei angesehen werden. Zur Verbesserung der theoretischen Beschreibung sind genauere Molekülgeometrien von Anfangs- und Endzustand notwendig (insbesondere für " $1^1B_{3g}$ "). Auch sollten in der Zukunft die Ableitungen des Übergangsmoments nach den Normalkoordinaten





**Abb. 5.26:** Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Spektren des  $^1B_{3g}$ -Zustands von PBQ. Für Beschriftungen vgl. Abb. 5.25. Der 0-0 Übergang der theoretischen Spektren wurde gemäß der alternativen Interpretation in [307] auf 31780 cm<sup>-1</sup> festgesetzt. Die schwache Temperaturabhängigkeit des theoretischen Spektrums im Bereich um 33800 cm<sup>-1</sup> ist jedoch nicht zufriedenstellend.



**Abb. 5.27:** Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Spektren des  $^1\text{B}_{3g}$ -Zustands von PBQ. Für Beschriftungen vgl. Abb. 5.25. Der 0-0 Übergang der theoretischen Spektren wurde auf  $32680\text{ cm}^{-1}$  festgesetzt. Damit wird insbesondere die starke Temperaturabhängigkeit der Bande um  $33800\text{ cm}^{-1}$  bestätigt, die im Experiment gefunden wird.

auf *ab initio* Niveau berechnet werden. Eine entsprechende Implementierung zur analytischen Berechnung der Ableitungen auf CASSCF-Niveau wurde vor Kurzem von Bernhardsson *et al.* vorgestellt [310, 161]. Es ist jedoch ungewiss, ob mit den derzeit verfügbaren *ab initio* Methoden eine traktable Rechnung durchgeführt werden kann, die eine wesentliche Verbesserung garantiert. Alternativ zu (oder in Kombination mit) aufwändigen *ab initio*-Methoden, sollte daher auch die Verwendung einer Skalierungsprozedur in Erwägung gezogen werden, bei der das innere Kraftfeld *und die Molekülgeometrie* von Anfangs- und Endzustand als Fitparameter zur Anpassung des berechneten Spektrums an das experimentelle verwendet werden. Ein entsprechender Ansatz wurde von Dods *et al.* [144] vorgestellt. Da das vorliegende experimentelle Datenmaterial recht unvollständig ist, erscheint vor allem eine verbesserte experimentelle Untersuchung notwendig.

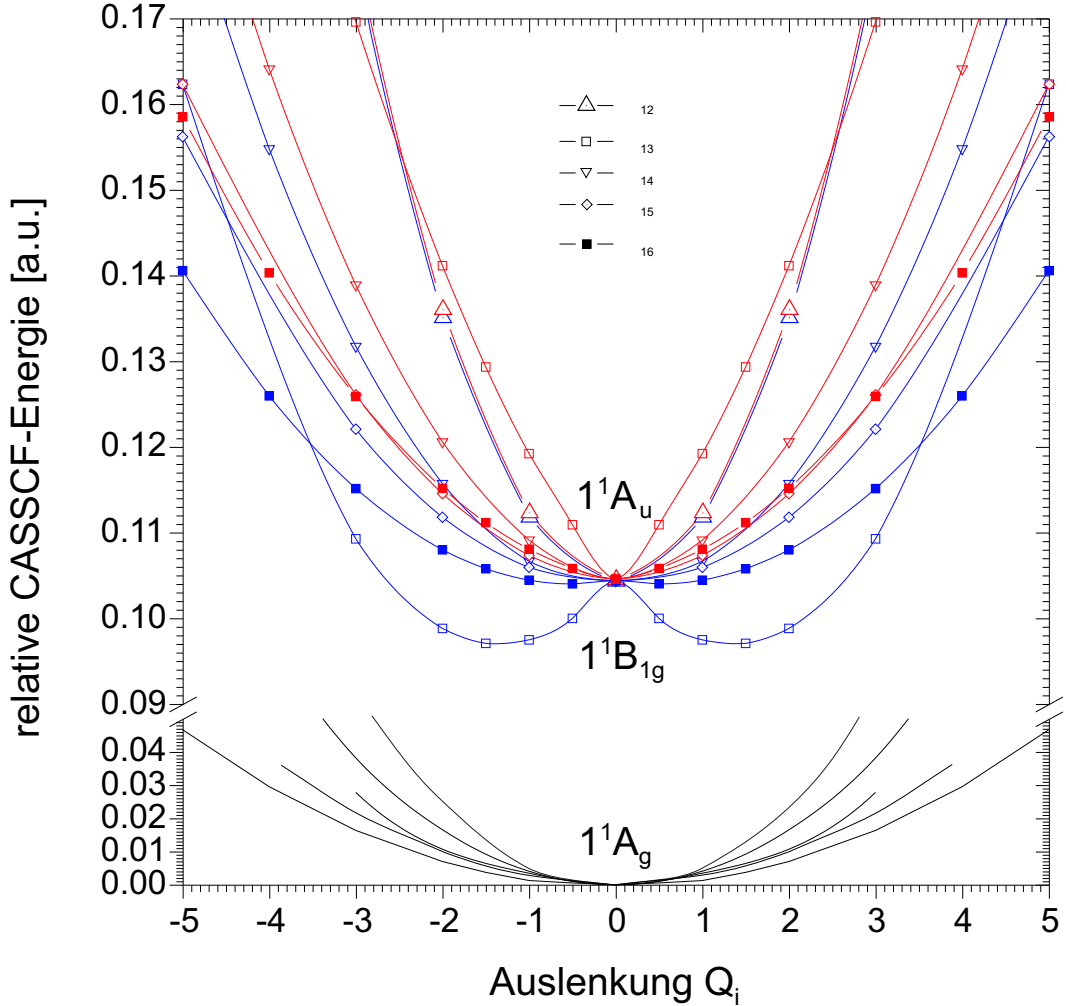
Zusammenfassend kann festgehalten werden: Die Interpretation nach Sado [206] (0-0-Übergang bei  $34800\text{ cm}^{-1}$ ) kann zweifelsfrei widerlegt werden, nicht so die Interpretation nach Trommsdorff und Kahane-Pailous [208] (0-0-Übergang bei  $32800\text{ cm}^{-1}$ ). Durch mehrere Indizien wird jedoch nahegelegt, dass bei der Interpretation des “ $1^1\text{B}_{3g}$ ”-Spektrums eine geringfügigen Verzerrung von “ $1^1\text{B}_{3g}$ ” in Erwägung gezogen werden muss. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich in diesem Fall durch Lokalisierung des Ursprungs bei  $\approx 32680\text{ cm}^{-1}$ . Die vibronisch aktivsten Moden sind die totalsymmetrischen Moden  $11a_1$  ( $433\text{ cm}^{-1}$  theor.) und  $7a_1$  ( $1121\text{ cm}^{-1}$  theor.) sowie die Mode  $\nu_{27}(b_2)$  ( $886\text{ cm}^{-1}$  theor.).

### 5.3.6 Das Doppelminimumpotential der $(1,3)n\pi^*$ Zustände

Wie bereits in Kap. 5.3.4 erwähnt wurde, tritt zwischen den nahezu entarteten  $(1,3)n\pi^*$ -Zuständen vibronische Kopplung auf, die durch eine Verzerrung entlang  $b_{1u}$ -Moden vermittelt wird. Experimentelle Arbeiten [222, 230] legen nahe, dass unter den ( $b_{1u}$ )-Moden ausschließlich die asymmetrische CO-Streckmode  $\nu_{13}$  für eine so starke Kopplung in Frage kommt, dass ein DMP resultiert. Da die Ausbildung eines DMP darüber hinaus von der Zustandsseparation abhängig ist und aus den theoretischen Rechnungen in Kap. 5.3.4 eine sehr kleine bis verschwindende Zustandsseparation vorausgesagt wird, muss auch mit der Ausbildung eines DMP entlang anderer Moden gerechnet werden.

Um die Stärke der modenspezifischen vibronischen Kopplung abschätzen zu können, wurden zunächst an der vertikalen  $1^1\text{A}_g$ -CASSCF-Geometrie Potentialschnitte entlang jeder der  $b_{1u}$ -Moden auf *state averaged* CASSCF(12,10)-Niveau ohne Rydbergbasis berechnet. An der vertikalen  $1^1\text{A}_g$ -CAS-Geometrie beträgt die Zustandsseparation der  $1n\pi^*$ -Zustände lediglich  $44\text{ cm}^{-1}$  und die der  $3n\pi^*$ -Zustände  $179\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Zustandsreihenfolge jeweils  $1\text{B}_{1g} < 1\text{A}_u$  ist. Die Ergebnisse der Berechnungen in der Singulettmannigfaltigkeit sind in Abb. 5.28 gezeigt. Das am deutlichsten ausgeprägte DMP verläuft entlang der asymmetrischen CO-Streckmode  $\nu_{13}$  (Abb. 5.15). Dies bestätigt die eingangs erwähnten Vermutungen aus experimentellen Untersuchungen [12], dass  $\nu_{13}$  als wichtigste Kopplungsmode angesehen werden kann. Ein flaches

DMP wird darüber hinaus auch für  $\nu_{16}$  gefunden. Die Ergebnisse für die Triplett- $n\pi^*$ -Zustände sind analog. Aufgrund der geringen Energieseparation zwischen den  $n\pi^*$ -



**Abb. 5.28:** CASSCF(12,10)-Potentialkurven der Zustände  $1^1A_g$ ,  $1^1B_{1g}$  und  $1^1A_u$  entlang der dimensionslosen  $b_{1u}$ -GZ-Normalkoordinaten  $\nu_{12}$  bis  $\nu_{16}$  ausgehend von der  $1^1A_g$ -CASSCF-Geometrie. Bei  $Q_{13} = 1$  beträgt die Tiefe des DMP  $1514 \text{ cm}^{-1}$ .

Zuständen ist eine Beschreibung der vibronischen Kopplung über den Störansatz der HT-Entwicklung nicht mehr sinnvoll. Als Alternative bietet sich das *vibronic coupling hamiltonian*-Modell von Köppel et. al [17] an, das in Kap.2.6 vorgestellt wurde. Im Folgenden werden die für das Verfahren notwendigen Inputparameter qualitativ betrachtet.

Die in Abb.5.28 gezeigten  $b_{1u}$ -Moden stellen in diesem Modell die *inter-state*-Kopplungsmoden dar. Ein Maß für die Stärke der durch die  $i$ -te  $b_{1u}$ -Mode vermittelten vibronischen Kopplung ist der Quotient  $\lambda_i^{nm}/\omega_{i,0}$ , der für Moden mit starker Kopp-

lung Werte  $\gtrsim 1$  annehmen sollte. Der *inter state* Kopplungsparameter wurde aus der in Kap.2.6 beschriebenen Fitprozedur durch Anpassung an den Verlauf der adiabatischen CASSCF(12,10)-Potentiale (2.126) und (2.127) erhalten. Für  $\omega_{i,0}$  wurde die unskalierte, analytische CASSCF-Grundzustandsfrequenz der  $i$ -ten Mode verwendet.

Die berechneten Quotienten für die  $b_{1u}$ -Moden sind in Tab.5.23 zusammengefasst. Die Berechnungen bestätigen die starke Kopplung von Mode  $v_{13}$  ( $\lambda_{13}^{nm}/\omega_{13,0} = 1.23$ ). Die zweitstärkste Kopplung wird durch  $v_{16}$  vermittelt mit  $\lambda_{16}^{nm}/\omega_{16,0} = 0.48$ . Alle anderen Kopplungen sind schwach ( $\lambda_i^{nm}/\omega_{i,0} < 0.2$ ) und brauchen in erster Näherung nicht explizit berücksichtigt zu werden.

**Tab. 5.23:** *Inter-state* Kopplungsparameter  $\lambda_i^{nm}$  für die  $1^{(1,3)}n\pi^*$ -Zustände berechnet auf CASSCF(12,10)-Niveau an der  $1^1A_g$ -CASSCF-Geometrie<sup>a</sup>.

$b_{1u}$ - Mode	$1^1B_{1g}-1^1A_u$				$\omega_0^d$	$1^3B_{1g}-1^3A_u$			
	$\omega_1^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_2^c$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\frac{\lambda}{\omega_0}$		$\omega_1^b$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_2^c$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\frac{\lambda}{\omega_0}$
$v_{12}$	3549	3541	50	0.0150	3637	3541	3551	49	0.0147
$v_{13}$	1705	1705	2269	1.2338	1866	1741	1741	2181	1.1860
$v_{14}$	1504	1504	264	0.1772	1344	1503	1503	262	0.1760
$v_{15}$	956	956	148	0.1454	1040	960	960	114	0.1120
$v_{16}$	789	775	393	0.4876	819	793	772	388	0.4814

<sup>a</sup> Die CAS-Zustandsreihenfolge an der oben gegebenen Geometrie ist  $1^{(1,3)}B_{1g} < 1^{(1,3)}A_u$  mit Energiedifferenzen von 44 und 179 cm<sup>-1</sup> für Singulett- bzw. Triplettmannigfaltigkeit. Die in der Tabelle angegebenen Schwingungsfrequenzen  $\omega_0$ ,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  sowie der Kopplungsparameter  $\lambda$  wurden aus der in Kap.2.6 beschriebenen Fitprozedur erhalten. Der Quotient  $\lambda/\omega_0$  wurde aus dem aufgelisteten Kopplungsparameter und der Frequenz des unskalierten, mit MOLCAS analytisch ermittelten  $1^1A_g$ -CASSCF-Kraftfeldes berechnet.

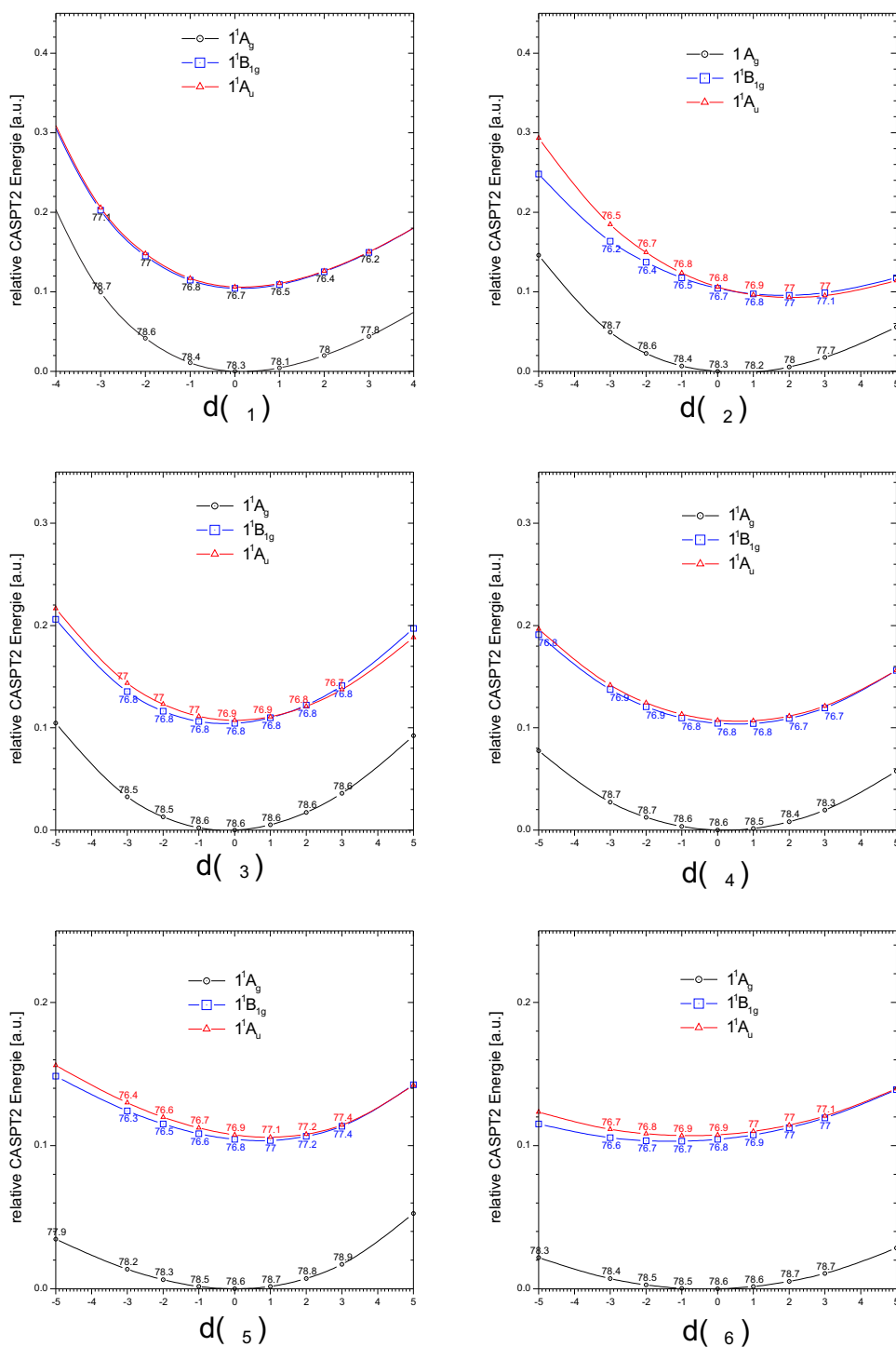
<sup>b</sup> Schwingungsfrequenz der hypothetisch ungestörten Mode im  $1^{(1,3)}B_{1g}$ -Zustand (vgl. mit den Frequenzen des unskalierten *single root*  $1^{(1,3)}B_{1g}$ -CASSCF-Kraftfeldes in Tab.5.19).

<sup>c</sup> Schwingungsfrequenz der hypothetisch ungestörten Mode im  $1^{(1,3)}A_u$ -Zustand (vgl. mit den Frequenzen des unskalierten *single root*  $1^{(1,3)}A_u$ -CASSCF-Kraftfeldes in Tab.5.19).

<sup>d</sup> Schwingungsfrequenz der Mode im  $1^1A_g$ -Zustand (vgl. mit den Frequenzen des unskalierten *single root*  $1^1A_g$ -CASSCF-Kraftfeldes in Tab.5.19).

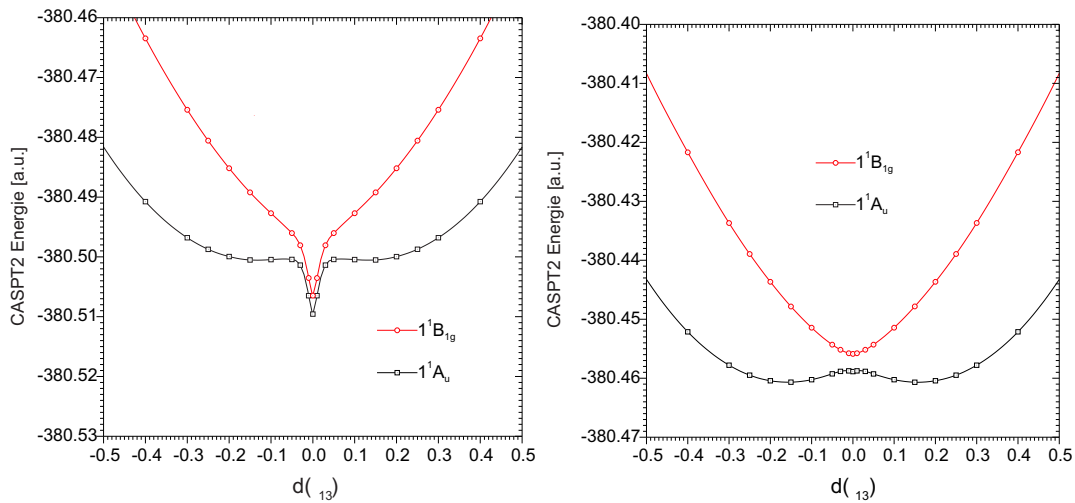
Abb.5.29 zeigt die Potentialschnitte entlang der Tuningmoden  $1a_g - 6a_g$ . Da die Zustände bei totalsymmetrischen Auslenkungen nicht miteinander koppeln, können die Kurven auf CASPT2-Niveau berechnet werden. Die größte Gradientendifferenz zwischen  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  tritt entlang Mode  $v_2$  auf.

Die genaue Berechnung der *inter-state*-Kopplungsparameter stellt ein schwieriges Problem dar. Die in Tab.5.23 gezeigten Parameter wurden aus der CASSCF-Methode erhalten, mit der keine dynamische Korrelation berücksichtigt wird. Die Ergebnisse



**Abb. 5.29:** CASPT2(LS:0.3)-Potentialkurven von  $1^1A_g$ ,  $1^1B_{1g}$  und  $1^1A_u$  für Auslenkungen  $d$  entlang der dimensionslosen  $a_g$ -Normalkoordinaten  $v_1 - v_6$ . Als Energienullpunkt wurde die CASPT2-Energie an der CAS- $1^1A_g$ -Geometrie gewählt. Zahlen an den Kurven geben das Referenzgewicht der CASSCF-Funktion in der CASPT2-Expansion an.

können daher nur als erste, grobe Näherung angesehen werden. Berechnungen der *inter-state*-Kopplung mit dem CASPT2-Verfahren müssen ebenfalls kritisch betrachtet werden, da auf diesem Niveau keine akkurate Beschreibung der Zustandswechselwirkung erfolgt. Es lag daher nahe, das MSCASPT2-Verfahren für die Berechnung zu verwenden, von dem sowohl die Erfassung dynamischer Korrelationsbeiträge, als auch eine exakte Beschreibung der Zustandswechselwirkung erwartet werden kann. Bei der Durchführung der Berechnungen trat jedoch ein erstaunliches Resultat auf: Die CASPT2 und MSCASPT2-Kurven verlaufen im Rahmen der numerischen Genauigkeit identisch. Daneben wurde offenbar, dass noch ein weiteres Problem besteht. In der Nähe der unverzerrten Geometrien erleidet die CASPT2-WF und gleichermaßen die MSCASPT2-WF einen Symmetriebruch. Dabei tritt eine artifizielle Spitze sowohl in der  $1^{(1,3)}A_u$ - als auch in der  $1^{(1,3)}B_{1g}$ -Potentialkurve auf (Abb.5.30, links). Eine analoge Beobachtung von Symmetriebrüchen wurde bereits von Schütz *et al.* [286] bei der Untersuchung der  $n\pi^*$ -Übergänge von *s*-Tetrazin mit der CASSCF/CASPT2-Methode gemacht. Nach den Autoren tritt der Symmetriebruch immer dann auf, wenn nicht alle *n*- und *n*<sup>\*</sup>-Orbitale gleichartig behandelt werden. Der hier beobachtete Symmetriebruch ist sensitiv bezüglich der gewählten MO-Basis in der CASPT2-Expansion. Durch das Unterbinden der Transformation in quasikanonische Orbitale (s. Kap.3.2.1) mittels `notransform`-Schlüsselwort konnte der Symmetriebruch weitgehend unterdrückt werden (Abb.5.30, rechts).



**Abb. 5.30:** MSCASPT2(LS:0.3)-Potentialkurven für Auslenkungen  $d$  entlang der  $\nu_{13}(b_{1u})$  ausgehend von der  $1^1B_{1g}$ -CAS-Geometrie ( $1^1A_u$  liegt hier unterhalb von  $1^1B_{1g}$ ). *Links:* Potentialkurve unter Verwendung der herkömmlichen CASPT2-Prozedur (Verwendung quasikanonischer Orbitale). Symmetriebruch in der Nähe der  $D_{2h}$ -Geometrie. *Rechts:* Unter Verwendung der unveränderten CASSCF-Orbitale (NOTRANSFORM-Keyword im CASPT2-Programm) bleibt der Symmetriebruch auf CASPT2-Niveau weitgehend aus.



Das DMP wurde an verschiedenen Stellen der PES untersucht. Tab.5.24 zeigt die DMP Parameter des Doppelminimumpotentials an verschiedenen Startgeometrien sowie unter Verwendung unterschiedlicher Rechnungsparameter.

**Tab. 5.24:** Parameter des DMP der  $(1,3)n\pi^*$  Zustände an verschiedenen Molekülgeometrien<sup>a</sup> und mit verschiedenen Berechnungsmethoden und Basissätzen.  $\Delta E_1$  gibt die Tiefe des DMP an,  $\Delta E_2$  die Energiedifferenz  $E(1^1B_{1g}) - E(1^1A_u)$

Geometrie <sup>a</sup>	Mode	$\frac{\Delta E_1}{[\text{cm}^{-1}]}$	$\frac{\Delta E_2}{[\text{cm}^{-1}]}$	Methode	AO-Basis
$\overrightarrow{1^1B_{1g}}$	$1^1B_{1g}:v_{13}$	800	370	CASSCF(12,10)	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1B_{1g}}$	$1^1B_{1g}:v_{13}$	415	660	MSCASPT2	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	850	380	CASSCF(12,10)	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	425	675	MSCASPT2	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	1020	580	CASSCF(12,12)	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	360	725	MSCASPT2	ANO-L431-21
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	860	375	CASSCF(12,10)	ANO-L432(1)-32
$\overrightarrow{1^1A_u}$	$1^1A_u:v_{13}$	460	675	MSCASPT2	ANO-L432(1)-32

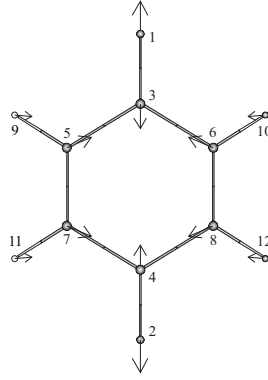
<sup>a</sup> In der Tabelle und im nachfolgenden Text wird eine Kurzbezeichnung für die aus der CAS-Geometrieoptimierung erhaltenen Zustandsgeometrien eingeführt: Die Geometrie eines Zustands wird durch sein Mullikensymbol mit darübergestelltem Vektorpfeil symbolisiert.

Die maximale Tiefe des DMP des  $1^1A_u$  Zustandes wird auf MSCASPT2-Niveau etwa bei einer Auslenkung von 0.15 entlang der Normalmode  $1^1B_{1g}:v_{13}$  aus der CAS-SCF optimierten  $1^1B_{1g}$  Geometrie gefunden und beträgt  $415 \text{ cm}^{-1}$ . Die MSCASPT2-Energieseparation zwischen  $1^1A_u$  und  $1^1B_{1g}$  beträgt an  $\overrightarrow{1^1B_{1g}}$   $660 \text{ cm}^{-1}$ . Auf CAS-SCF-Niveau besitzt das entsprechende Minimum eine Tiefe von ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$  und eine Energieseparation von  $370 \text{ cm}^{-1}$ .

Hinsichtlich der relativen Anordnungen der Potentialflächen verschiedener angeregter Zustände ist eine Betrachtung der Region der konischen Durchschneidung von Interesse, die über eindimensionale Schnitte hinausgeht. Zweidimensionale PES-Schnitte wurden in der Dimension der intensivsten Kopplungsmode  $v_{13}(b_{1u})$  und dem totalsymmetrischen Relaxationsvektor  $\underline{R}$  berechnet, der die  $1^1A_g$ -CAS-Grundzustandsgeometrie und die  $1^1B_{1g}$ -Geometrie überführt.  $\underline{R}$  ist über die totalsymmetrischen Normalkoordinaten  $q_i$  des Grundzustands wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
\underline{R} &= \overrightarrow{1^1B_{1g}} - \overrightarrow{1^1A_g} \\
&= 9.47 \cdot 10^{-4} 1^1A_g:q_1 + 0.377 1^1A_g:q_2 - 0.063 1^1A_g:q_3 \\
&\quad + 0.116 1^1A_g:q_4 + 0.203 1^1A_g:q_5 - 0.226 1^1A_g:q_6 \quad . \quad (5.6)
\end{aligned}$$

Die Relaxation findet hauptsächlich entlang Mode  $q_2$  statt; allerdings sind auch merkliche Anteile der Moden  $q_6$ ,  $q_5$  und  $q_4$  involviert, die große Amplituden an den Kohlenstoffatomen besitzen. Abb.5.31 zeigt den (skalierten) Differenzvektor  $\underline{R}$ . Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass es für eine Untersuchung der Relaxationsdynamik nicht ausreichend ist, sich auf den PES Verlauf entlang der  $q_2$  Mode oder gar nur entlang der CO Streckbewegung - wie geschehen in einer vorangegangenen Arbeit von Martin und Wadt [180] - zu beschränken. Um andererseits nicht eine zu große Anzahl von Punkten auf der PES berechnen zu müssen beschränkt sich dieser Abschnitt auf die Betrachtung des Relaxationsverlaufs entlang von  $\underline{R}$ . Da sich die Geometrien der  $1,3n\pi^*$ -Zustände nur wenig voneinander unterscheiden, kann dieser Relaxationspfad in erster Näherung für sämtliche  $1,3n\pi^*$  Zustände verwendet werden.

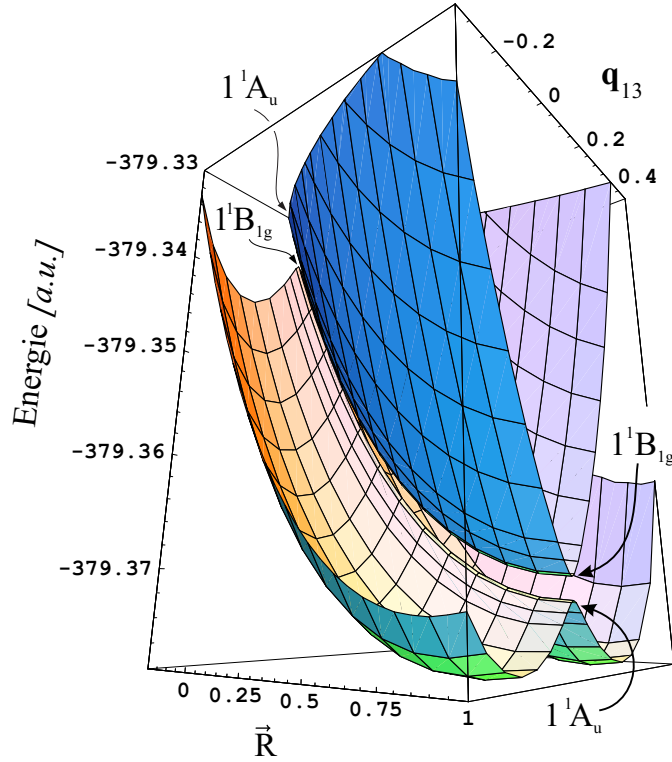


**Abb. 5.31:** Differenzvektor  $\underline{R} = \overrightarrow{1^1B_{1g}} - \overrightarrow{1^1A_g}$  an der  $1^1A_g$ -Geometrie. Um die Verzerrung zu verdeutlichen wurde der Vektor um den Faktor 10 verlängert.

Abb.5.32 zeigt in die CASSCF-PES der Singulett- $n\pi^*$ -Zustände in den o.g. Koordinaten. In der gesamten betrachteten Region ist die Ausbildung eines DMP erkennbar. Während an der vertikalen Geometrie ( $\underline{R} = 0$ )  $1^1B_{1g}$  der niedrigere Zustand ist, ist an der relaxierten Geometrie des  $1^1B_{1g}$ -Zustands ( $\vec{R} = 1$ ) der  $1^1A_u$  Zustand niedriger und bildet ein DMP entlang  $v_{13}$  aus.

Der Ort  $\underline{Q}$  der konischen Durchschneidung auf der PES kann mit einem Satz kartesischer Koordinaten angegeben werden, was allerdings nicht sehr übersichtlich ist. Günstiger erscheint es, ausgewählte Aufvektoren auf die PES der  $n\pi^*$  Zustände zu betrachten und von dort aus den Weg zur konischen Durchschneidung mit Hilfe von Auslenkungen in Normalkoordinaten  $q_i$  zu formulieren.

$$\underline{Q} = \sum_i d_i q_i \quad (5.7)$$



**Abb. 5.32:** CASSCF-PES der  $1n\pi^*$  Zustände von PBQ in der Dimension von  $1^1A_g:q_{13}$  und der Relaxationskoordinate  $\underline{R}$ .

Die Auslenkungen  $d_i$  ergeben sich durch eine Fitprozedur im Raum der kartesischen Verschiebungen oder einfacher in einem kartesisch-massegewichteten Koordinatensystem durch Projektion von  $\underline{Q}$  auf  $q_i$ :

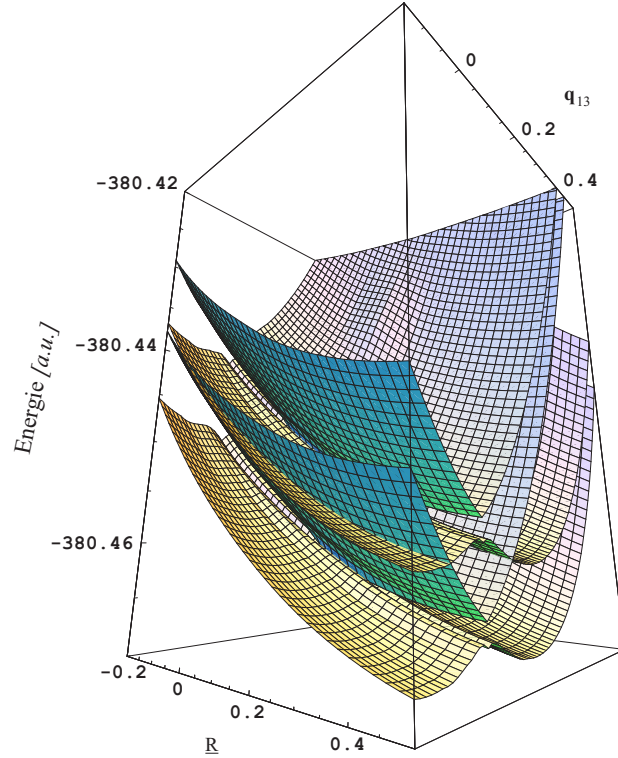
$$\underline{Q} = \sum_i \langle \underline{Q}' | q_i^{cmn} \rangle q_i^{cmn} \quad (5.8)$$

In (5.8) ist  $\underline{Q}'$  die kartesisch-massegewichtete Verschiebung des Durchscheidungspunktes relativ zur  $1^1A_g$ -CAS-Geometrie. Unter Beschränkung auf die Freiheitsgrade  $v_{13}(b_{1u})$  und  $\underline{R}^{33}$  kann der Schnittpunkt  $\underline{Q}$  über eine Auslenkung  $\Delta \underline{R}$  in  $\underline{R}$  definiert werden. Man erhält  $\underline{Q} = 0.043 \cdot \Delta \underline{R}$ . Eine entsprechende Auswertung der CASSCF-PES in der Triplettmannigfaltigkeit führt zu einer konischen Durchschneidung der  $3n\pi^*$ -Zustände bei  $\underline{Q} = 0.144 \cdot \Delta \underline{R}$ .

Abschliessend werden in Abb.5.33 die MSCASPT2-Flächen (mit nichttransformierten MOs) aller vier  $n\pi^*$ -Zustände simultan betrachtet. Die Durchschneidung der  $1n\pi^*$ -Flächen erfolgt hier bei  $\Delta \underline{R} = 0.226$ , die der  $3n\pi^*$ -Flächen bei  $\Delta \underline{R} = 0.272$ . Die berechnete Topologie liefert eine anschauliche Erklärung für mehrere bisher unverstandene Phänomene: Aus dem Vergleich von Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensitäten schlossen Suzuka *et al.* [216] auf eine erhöhte ISC-Rate von  $1^1A_u$  im Ver-

<sup>33</sup> $\underline{R}$  kann als effektive Tuningmode angesehen werden.

gleich zu  $1^1B_{1g}$ . Zudem wurde von den Autoren eine ungewöhnlich große Oszillatorstärke des  $1^3A_u \leftarrow 1^1A_g$ -Übergangs berichtet. Beide Phänomene werden dadurch erklärbar, dass in unmittelbarer Nähe der  $1^1A_u$ -Doppelminima eine Durchschneidung mit der oberen Potentialfläche der Triplettmannigfaltigkeit vorliegt.



**Abb. 5.33:** MSCASPT2-PES der  $1,3n\pi^*$ -Zustände in der Dimension  $1^1A_g:q_{13}$  und  $\underline{R}$ . Ausschnitt in der Kreuzungsregion um  $\underline{R}=0.25$ . Für  $\underline{R}=0.5$  und  $q_{13}=0$  ist die energetische Reihenfolge der MSCASPT2-Zustände  $1^3A_u < 1^3B_{1g} < 1^1A_u < 1^1B_{1g}$ . Um  $q_{13}=0$  ist ein geringfügiger Symmetriebruch erkennbar.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die angeregten Zustände von *para*-Benzochinon (PBQ) mit Methoden der Theoretischen Chemie untersucht. Die akkurate Beschreibung elektronisch angeregter Molekülzustände stellt nach wie vor ein schwieriges Problem dar, für das keine Standardlösungen existieren. Neben dem Ziel eines tieferen Verständnisses der vibronischen Spektren von PBQ lag daher ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit in der Untersuchung verschiedener (neuer) quantenchemischer Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung in Bezug auf angeregte Zustände. Zunächst werden die molekülspezifischen Resultate zusammengefasst, im Anschluss daran erfolgt eine Diskussion der verfahrenstechnischen Aspekte.

Die angeregten Zustände von PBQ waren in der Vergangenheit Gegenstand einer großen Anzahl an experimentellen und theoretischen Untersuchungen. Dieses große Interesse fußt zum einen auf dem prototypischen Charakter des Moleküls, seiner hohen und vielseitigen chemischen Reaktivität sowie der weiten Verbreitung der Substanzklasse der Chinone in technischen Produkten und biochemischen Prozessen. Zum anderen besitzt PBQ, trotz seiner moderaten Größe, eine Vielzahl an ungewöhnlichen und unverstandenen Eigenschaften, weswegen das Molekül für den Theoretischen Chemiker eine reizvolle Herausforderung darstellt.

Zur Interpretation niedrig aufgelöster UV- und VUV-Spektren wurden vertikale Anregungsenergien von Singulett- und Triplettzuständen bis ca. 8 eV mit der CAS-SCF/CASPT2-Verfahrenskombination, mit DFT-CI sowie mit einem am Lehrstuhl entwickelten CNDO/S-SD(TQ)-MRCI-Verfahren berechnet. Es wurde gezeigt, dass einige Zustände dezidierten Mehrfachanregungscharakter aufweisen. Die Ergebnisse in der Singulettmannigfaltigkeit bestätigen die wichtigsten Zuordnungen vorangegangener Untersuchungen: Die  $n\pi^*$ -Zustände  $1^1B_{1g}$  und  $1^1A_u$  werden eng benachbart um 2.5 eV gefunden, die  $\pi\pi^*$ -Zustände  $1^1B_{3g}$  und  $1^1B_{1u}$  um 4.4 und 5.2 eV. Unter den betrachteten Übergängen ist lediglich  $1^1B_{1u}$  dipolerlaubt mit einer berechneten Oszillatorstärke um  $f = 0.6$  (exp.  $f = 0.44 \pm 0.05$ ). In der Triplettmannigfaltigkeit wird die Zuordnung der beiden eng benachbarten  $n\pi^*$ -Zustände um 2.3 eV bestätigt. Bei einigen weniger markanten spektroskopischen Signalen werden Neuzuordnungen vorge-

schlagen, was insbesondere die Interpretation des EEL-Spektrums [219] betrifft; das breite EELS-Signal um 3 eV wird durch Übergänge in  $1^3B_{1u}$  und  $1^3B_{3g}$  verursacht. Bezüglich der Interpretation der Rydbergzustände deckt die Untersuchung einige Ungereimtheiten früherer Zuordnungen auf. Dies betrifft insbesondere die  $B_{1u}$ -Zustände, für die eine starke Rydberg-Valenz-Mischung gefunden wird. Eine Beschreibung solcher Zustände auf adäquatem theoretischem Niveau führt an die Grenzen des derzeit technisch Realisierbaren. In der vorliegenden Arbeit wurde die *Multistate* CASPT2-Methode mit *level shift* verwendet, aus der der zweite starke Valenzübergang (neben  $1^1B_{1u}$ ) als  $4B_{1u}$  bei 7.3 eV ( $f=0.7$ ) hervorgeht. Ein weiterer Valenzübergang ( $2^1B_{1u}$ ) mit schwacher Intensität ( $f=3 \times 10^{-5}$ ) wird bei 6.8 eV erhalten. Rydberg-*p*- und *d*-Zustände werden bei 7.25 eV ( $3^1B_{1u}$ ) und 8.0 eV ( $5^1B_{1u}$ ) gefunden.

Für ein detailliertes Verständnis der hochaufgelösten Elektronenspektren ist die Beschränkung auf vertikale Anregungen unzureichend. Der Einfluss der geometrischen Relaxation der angeregten Zustände von PBQ ist äußerst bedeutsam. Angesichts der sehr geringen energetischen Separation einiger Zustände ist beim Vergleich von Spektren aus verschiedenen Phasen Vorsicht geboten; der Lösungsmiteleinfluss spielt eine wesentliche Rolle. Die vorliegenden Berechnungen modellieren das freie Molekül und wurden daher vorrangig mit Spektren in der Gasphase (Düsenstrahl) verglichen. Geometrieoptimierungen der angeregten Zustände  $1^{(1,3)}A_u$ ,  $1^{(1,3)}B_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}B_{3g}$ ,  $1^{(1,3)}B_{1u}$  wurden auf CASSCF- und DFT-Niveau (UBLYP und UB1LYP) durchgeführt. Zusätzlich wurden Teiloptimierungen von  $1^{(1,3)}A_u$  und  $1^{(1,3)}B_{1g}$  auf CASPT2-Niveau vorgenommen. Die Berechnungen entwirren mehrere Eigentümlichkeiten und Widersprüche aus vorangegangenen Untersuchungen: *i.*) Die bei der Anregung  $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{1g}$  vorgeschlagene Reduktion des  $H_1-C_2-C_3$ -Bindungswinkels von  $5^\circ$  [277] oder mehr [207] ist zu groß. Sie beträgt lediglich um  $1.2^\circ$ . *ii.*) Bei tiefen Temperaturen im Einkristall liegt PBQ im Grundzustand  $C_{2h}$ -sesselförmig verzerrt vor [264]. Möglicherweise ist unter denselben Bedingungen auch  $1^3B_{1g}$  sesselförmig verzerrt [228]. Für das freie Molekül besitzt dagegen weder der Grundzustand noch  $1^3B_{1g}$  eine sesselförmige Verzerrung (wie in [228] behauptet wurde). *iii.*) Beim Übergang  $1^1A_g \rightarrow 1^3A_u$  beträgt die Aufweitung der CO-Bindungslänge  $0.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$  und ist damit nicht gering, wie in [217] behauptet wurde. *iv.*) Der CO-Bindungslängenunterschied zwischen  $1^3A_u$  und  $1^3B_{1g}$  beträgt moderate  $0.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$  und ist damit nicht (extrem) groß, wie in [12] gemutmaß wurde.

Gegenüber den vertikalen Anregungen zeigen die CASSCF/CASPT2-Rechnungen für die geometrisch relaxierten Singulett- $n\pi^*$ -Zustände einen Wechsel der energetischen Reihenfolge an; der relaxierte  $1^1A_u$ -Zustand wird *unterhalb* von  $1^1B_{1g}$  gefunden. Erstmals wurde damit eine theoretische Berechnung erhalten, die in Einklang mit den experimentellen Untersuchungen an den  $1n\pi^*$ -Zuständen im Düsenstrahl ist, wo der 0-0-Übergang von  $1^1A_u$  bei  $19991 \text{ cm}^{-1}$  und von  $1^1B_{1g}$  bei  $20045 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert wurde [213]. Für  $1^1B_{3g}$  wird auf CASSCF-Niveau nicht eine  $D_{2h}$ -symmetrische, sondern eine verzerrte Struktur von  $C_{2v}$ -Symmetrie gefunden. Simulationen des vibronischen  $1^1B_{3g}$ -Anregungsspektrums auf INDO/S-Niveau unter Zugrundelegung verschiedener Molekülgeometrien legen ebenfalls eine geringfügige Verzerrung nahe.



DFT-Rechnungen und CASPT2-Teiloptimierungen bestätigen die Verzerrung dagegen nicht. Anhand der vorliegenden Berechnungen kann keine definitive Aussage getroffen werden, ob  $1^1B_{3g}$  verzerrt ist oder nicht. Angesichts der Unvollständigkeit der experimentellen Daten wird eine experimentelle Neuuntersuchung vorgeschlagen. Die Möglichkeit einer Verzerrung sollte dabei in Betracht gezogen werden. Auch für  $1^1B_{1u}$  wird auf CASSCF-Niveau eine verzerrte,  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur gefunden. Die Verzerrung erscheint hier jedoch wahrscheinlicher, da sie auch auf UB1LYP- und auf CASPT2-Niveau beobachtet wird.

In der Triplettmannigfaltigkeit ergeben die Berechnungen für den relaxierten  $1^3A_u$ -Zustand (0-0-Übergang bei  $18682\text{ cm}^{-1}$  in der Gasphase) eine niedrigere Anregungsenergie als für  $1^3B_{1g}$ . Für dieses Resultat liegen bisher keine experimentellen Beweise vor. Der spin- und dipolverbotene  $1^3B_{1g}$ -Übergang scheint zu schwach zu sein, um ihn experimentell detektieren zu können. Die von Koyanagi *et al.* [210] vorgeschlagene Lokalisierung von  $1^3B_{1g}$  bei  $18370\text{ cm}^{-1}$  erscheint aufgrund der vorliegenden Ergebnisse als unwahrscheinlich. Für  $1^3B_{1u}$  wird eine Zuordnung des 0-0-Übergangs zu spektroskopischen Signalen um 2.5 eV vorgeschlagen, der 0-0-Übergang von  $1^3B_{3g}$  wird um 3.0 eV lokalisiert.

Harmonische Schwingungsfrequenzen der angeregten Zustände wurden aus CAS-SCF-, UB1LYP-, und UBLYP-Kraftfeldern in inneren Koordinaten mit anschließender Kraftfeldskalierung erhalten. Die Ergebnisse bestätigen die o.g. Zuordnungen der 0-0-Übergänge von  $1^1A_u$ ,  $1^1B_{1g}$  und  $1^3A_u$ . Ferner führte eine Zuordnung der vibronischen Niveaus dieser Zustände mit vereinzelt Neuordnungen zu einem konsistenteren Bild der Schwingungsstruktur. Im Wesentlichen wird die Interpretation von Suzuka *et al.* [216] bestätigt, die sich in einem wichtigen Punkt von der Interpretation anderer Arbeiten unterscheidet: die Bande bei  $20699\text{ cm}^{-1}$  zählt nicht zum  $1^1B_{1g}$ -System, sondern wird  $1^1A_u + \nu_{29}(2b_{2g})$  zugeordnet. Dies hat auch Auswirkungen auf die Interpretation der Einkristallspektren von PBQ, deren bisherige Interpretation nach Koyanagi *et al.* [204] und Trommsdorff [201] aufgrund mehrerer Indizien angezweifelt wird. Die Lokalisierung der  $1A_u$ -Ursprünge im Kristall bei  $18940\text{ cm}^{-1}$  ( $1^3A_u$ ) und  $20307\text{ cm}^{-1}$  ( $1^1A_u$ ) erscheint demnach als unwahrscheinlich. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kompatibel mit der Interpretation der Einkristall-Singulettsspektren nach Dunn und Francis [200]. Da dieses Ergebnis nur aus Plausibilitätsbetrachtungen ohne eine spezielle Simulation der Festkörperspektren gewonnen wurde, muss es als tendenzielles Resultat angesehen werden.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Schwingungsstruktur der angeregten Zustände wurden die *Potential Energy Distribution* (PED) der (skalierten) Normalmoden sowie Schnitte von Potentialhyperflächen entlang ausgewählter Koordinaten berechnet. Die Frequenzerhöhung der kekuléartigen  $b_{2u}$ -Mode  $\nu_{18}$  im  $1^3B_{3g}$ -Zustand und die Frequenzerniedrigung der korrespondierenden Mode  $\nu_{21}$  im  $1^3B_{1u}$ -Zustand entspricht der Beobachtung eines starken *Kekulé Crossing*-Effektes [306] zwischen  $1^3B_{1u}$  und  $1^3B_{3g}$ . Ferner wurde gezeigt, dass die totalsymmetrischen C=C- und C=O-str-Moden bei der Anregung in die verschiedenen  $(1,3)n\pi^*$ -Zustände einer starken Duschinski-

Rotation unterliegen. Die  $n\pi^*$ -Zustände sind in beiden Spinmannigfaltigkeiten nahezu entartet. Beim freien Molekül befindet sich auf dem Relaxationspfad zwischen vertikaler und adiabatischer Anregung eine konische Durchschneidung zwischen  $1A_u$  und  $1B_{1g}$ . Durch Auslenkungen entlang  $b_{1u}$ -symmetrischer Moden wird zwischen diesen Zuständen eine vibronische Kopplung induziert. Die stärkste Kopplung wird entlang der asymmetrischen CO-str-Mode  $\nu_{13}(b_{1u})$  beobachtet, entlang derer die jeweils niedrigere Potentialhyperfläche ein Doppelminimum ausbildet. Der relaxierte  $1^1A_u$ -Zustand besitzt demnach ein Doppelminimum. In unmittelbarer Nähe des Doppelminimums wird  $1^1A_u$  von  $1^3B_{1g}$  geschnitten. Dies erklärt die geringe Fluoreszenzlebensdauer der  $1^1n\pi^*$ -Zustände, die vergleichsweise hohe ISC-Rate und das Phänomen der *verzögerten Fluoreszenz* [212]. Ebenso besitzt im freien Molekül der  $1^3A_u$ -Zustand ein Doppelminimum. Die Annahme von  $1^3A_u$  als niedrigster angeregter Zustand erklärt die vergleichsweise hohe Intensität des  $1^1A_g \leftarrow 1^3A_u$ -Übergangs gegenüber den anderen  $n\pi^*$ -Übergängen und die Nichtbeobachtbarkeit von  $1^1A_g \leftarrow 1^3B_{1g}$ . Im Einkristall werden durch intermolekulare Wechselwirkung die  $1^{(1,3)}B_{1g}$ -Zustände vermutlich gegenüber den  $1^{(1,3)}A_u$ -Zuständen stabilisiert, so dass ein Wechsel der adiabatischen Zustandsreihenfolge gegenüber dem freien Molekül stattfindet.

Für die Erklärung der Schwingungsstruktur des  $1^1B_{3g}$ -Zustands wurde das vibronische Spektrum unter Verwendung der Herzberg-Teller-Entwicklung des Übergangsmomentes berechnet. Hieraus gehen zwei alternative Erklärungsansätze hervor. Der erste Ansatz folgt der Zuordnung von Trommsdorff und Kahane-Paillous [208], wonach der 0-0-Übergang bei  $32800\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert wird. Im zweiten Ansatz wird der 0-0-Übergang bei  $32680\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Der  $1^1B_{3g}$ -Zustand ist dann entweder  $D_{2h}$ -symmetrisch oder besitzt eine *geringe* Verzerrung in  $C_{2v}$ -Symmetrie. Aufgrund der eingeschränkten Genauigkeit der berechneten Daten und der Unvollständigkeit der experimentellen Daten kann keine definitive Entscheidung zwischen diesen beiden Ansätzen getroffen werden. Unter Zugrundelegung einer  $C_{2v}$ -Struktur sind die vibronisch aktivsten Moden  $11a_1$ ,  $7a_1$  und  $\nu_{27}(7b_2)$ .

Neben den auf das Molekül fokussierten Resultaten konnten folgende verfahrensorientierte Erkenntnisse gewonnen werden: Die Bestimmung von Geometrien angeregter Zustände mit den derzeitigen Kohn-Sham(KS)-Verfahren liefert unzuverlässige Resultate sobald es sich um Zustände handelt, die von mehr als einer Konfiguration dominiert werden. Effekte der statischen Korrelation können in angeregten Zuständen einen wesentlichen Einfluss auf die Molekülgeometrie ausüben, was insbesondere an der Ausbildung der Doppelminimumpotentiale der  $n\pi^*$ -Zustände deutlich wird. Dieser Multikonfigurationscharakter kann mit einem Eindeterminantenverfahren prinzipiell nicht erfasst werden. Dagegen erfassen die KS-Verfahren dynamische Korrelationsbeiträge, die mit dem CASSCF-Verfahren unberücksichtigt bleiben. Der komplementäre Charakter von KS und CASSCF hinsichtlich der Korrelationsbeiträge kann als eine wertvolle Zusatzinformation verwendet werden, solange keine Berechnungen möglich sind, die statische und dynamische Korrelation gleichermaßen erfassen.

Die CASPT2-Methode besitzt Probleme bei der Beschreibung von  $n\pi^*$ -Übergängen.

Typischerweise werden mit dem Verfahren bei der Berechnung von Anregungsenergien Abweichungen von weniger als 0.3 eV vom Experiment beobachtet. Bei den  $n\pi^*$ -Übergängen von PBQ und auch bei  $n\pi^*$ -Übergängen von anderen Molekülen [285, 286] werden jedoch Abweichungen um 0.4 eV beobachtet. Dabei ist die Anregungsenergie systematisch zu niedrig. Das Phänomen zu niedriger Anregungsenergien ist bekannt (vgl. Kap. 3.2.2), ohne dass im Fall von PBQ eine Abhilfe zur Verfügung stünde; die CASPT2[g]-Methoden sind aufgrund der *intruder state*-Problematik nur für solche Systeme geeignet, bei denen zwischen dem höchsten inaktiven und dem niedrigsten aktiven Orbital eine große Energielücke besteht. Wegen des stark zunehmenden Aufwandes kann für PBQ der aktive Raum (AS) nicht entsprechend vergrößert werden. Ein weiteres Problem der CASPT2-Methode bei der Behandlung von  $n\pi^*$ -Zuständen ist das Auftreten von Symmetriebrüchen, die dann auftreten, wenn nicht alle  $n$ -Orbitale und ihre antibindenden Gegenstücke im AS enthalten sind. Im Zusammenhang mit dem Symmetriebruch scheint auch die Transformation in quasikanonische Orbitale eine tragende Rolle zu spielen.

Die quantenchemische Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen (oder von Molekülschwingungen allgemein) in angeregten Zuständen ist - wie die Bestimmung von Molekülgeometrien - ein schwieriges Problem. Durch Skalierung der inneren Kraftfelder von angeregten Zuständen mit Skalierungsfaktoren, die in einer SQM-Prozedur am Grundzustand optimiert wurden, kann eine signifikante Verbesserung in der theoretischen Beschreibung erreicht werden. Dies gilt insbesondere für CASSCF-Kraftfelder. Für UBLYP-Kraftfelder sind die Verbesserungen gering. Die verbesserten Schwingungsfrequenzen können als Hilfe beim Zuordnungsproblem herangezogen werden. Im Anschluss daran kann eine vollständige Optimierung der Skalierungsfaktoren angeregter Zustände erfolgen.

Zur Berechnung von multidimensionalen Franck-Condon-Faktoren wurde eine korrigierte Fassung der Methode von Sharp und Rosenstock [13] abgeleitet und in dem Programm VIBROLA(F77) implementiert. Ein erweiterter Satz von 141 FC-Faktoren erlaubt die Berechnung langer harmonischer Progressionen (bis 11 Quanten pro Mode) und temperaturabhängiger *hotbands*.

Für zukünftige Arbeiten bietet PBQ noch eine ganze Reihe weiterer offener und interessanter Fragestellungen. Zunächst sollte die Populationsdynamik in den  $^{(1,3)}n\pi^*$ -Zuständen mit Quantendynamischen Methoden untersucht werden. Zur Ermittlung der zugehörigen Spektren sollte über die Dipolnäherung hinausgegangen werden, da die Sichtbarkeit des  $1^1B_{1g}$ -Ursprungs im Experiment auf magnetische Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt wurde. Da von einem dynamischen Gleichgewicht von Singulett- und Triplettzuständen ausgegangen werden muss, sollte darüber hinaus auch Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden. Die Interpretation der vibronischen Einkristallspektren von PBQ ist noch nicht konsistent. Quantenchemische Berechnungen von molekularen Clustern könnten hier Abhilfe schaffen. Zu einer verlässlicheren Simulation des vibronischen  $1^3B_{3g}$ -Spektrums sollten Ableitungen des Übergangsmomentes nach den Normalkoordinaten auf *ab initio*-Niveau berechnet werden. Auch wäre eine Skalierungsprozedur unter Berücksichtigung von Unsicherheiten in der Molekülgeometrie von Interesse.



# Anhang A

## Ergänzungen zum harmonischen Oszillator

Im Folgenden werden einige Beweise erbracht, die für ein quantitatives Verständnis des in Kap.2.5.2 beschriebenen harmonischen Oszillators essenziell sind, die aber in kaum einem Lehrbuch gefunden werden.

### A.1 Beziehung zwischen $\chi_n(q)$ und $\chi_n(Q)$

In Gl.(2.75) wurde folgende Beziehung zwischen den WFn in dimensionsbehafteten Koordinaten  $q$  und in dimensionslosen Koordinaten  $Q$  aufgestellt:

$$\chi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \chi_n(Q) \quad . \quad (\text{A.1})$$

Beweis:

$$\langle \chi_n(Q) | \chi_n(Q) \rangle \equiv 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\langle \chi_n(q) | \chi_n(q) \rangle \equiv 1 \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Nun ist} \quad \langle \chi_n(Q) | \chi_n(Q) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^*(Q) \chi_n(Q) dQ \quad . \quad (\text{A.4})$$

Wegen Gl.(2.71) ist

$$\chi_n(Q) = \chi_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} q\right) \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} q\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right) q^2\right] \quad . \quad (\text{A.6})$$

Daraus folgt für (A.4)

$$\begin{aligned} \langle \chi_n(Q) | \chi_n(Q) \rangle &= \\ \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^* \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) \chi_n \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) d \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) &= \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^* \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) \chi_n \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) dq \stackrel{(\text{A.3})}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^*(q_i) \chi_n(q) dq \quad (\text{A.8})$$

$$\Rightarrow \chi_n(q) = \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \chi_n \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} q \right) \quad (\text{A.9})$$

$$= \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \chi_n(Q) \quad \text{q.e.d.} \quad (\text{A.10})$$

## A.2 Beziehung zwischen $\chi_n(q^{(n)})$ und $\chi_n(Q)$

In Gl.(2.76) wurde folgende Beziehung zwischen WFn in dimensionsbehafteten Normalkoordinaten  $q^{(n)}$  und in dimensionslosen Normalkoordinaten  $Q$  aufgestellt:

$$\chi_n(q^{(n)}) = \left( \frac{\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \chi_n(Q) \quad . \quad (\text{A.11})$$

Der Beweis verläuft unter der Annahme

$$\langle \chi_n(Q) | \chi_n(Q) \rangle \equiv 1 \quad (\text{A.12})$$

$$\langle \chi_n(q^{(n)}) | \chi_n(q^{(n)}) \rangle \equiv 1 \quad (\text{A.13})$$

und der Berücksichtigung von (2.72) analog zur Ableitung in Kap.A.1.

## A.3 Ableitung der Duschinski-Größen $\underline{\underline{J}}$ und $\underline{\underline{K}}$

In Kap.4.1 wurde die Transformation zwischen zwei Normalkoordinatensätzen  $\{Q_i\}$  und  $\{Q'_i\}$  beschrieben durch <sup>1</sup>

$$\underline{\underline{Q'}} = \underline{\underline{J}} \underline{\underline{Q}} + \underline{\underline{K}} \quad (\text{A.14})$$

$$\text{mit } \underline{\underline{J}} := (\underline{\underline{L'}})^{-1} \underline{\underline{L}} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{K}} := (\underline{\underline{L'}})^{-1} \underline{\underline{R}} \quad . \quad (\text{A.15})$$

Diese Beziehung soll im Folgenden genauer untersucht werden. Ist der kartesisch-massegewichtete Differenzvektor zwischen AZ und GZ gegeben als

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{R}}_{eq} - \underline{\underline{R}}'_{eq} \quad , \quad (\text{A.16})$$

<sup>1</sup>Die  $Q_i$  und  $Q'_i$  bezeichnen hier wie in Kap. 4.1 ausnahmsweise *dimensionsbehaftete* Normalkoordinaten, vgl. Fußnote auf S.117.

dann ist in kartesisch-massegewichteten Verschiebungskoordinaten (oder in internen Koordinaten) die Verzerrung  $\underline{S}$  des GZ gegenüber dem AZ gegeben als:

$$\underline{S}' = \underline{S} + \underline{R} \quad . \quad (\text{A.17})$$

Mit der Transformation von kartesisch-massegewichteten (oder internen) Koordinaten in Normalkoordinaten gemäß

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q} \quad , \quad \underline{S}' = \underline{L}' \underline{Q}' \quad (\text{A.18})$$

lassen sich die Koordinaten des Anfangszustands ausdrücken als

$$\begin{aligned} \underline{Q}' &= (\underline{L}')^{-1} \underline{S}' \\ &= (\underline{L}')^{-1} (\underline{S} + \underline{R}) \\ &= (\underline{L}')^{-1} \underline{L} \underline{Q} + (\underline{L}')^{-1} \underline{R} \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Vergleich von (A.14) mit (A.19) liefert die Definitionen (A.15).

## A.4 Normierungsfaktor der Anfangszustandsfunktion bei der Berechnung von Franck-Condon-Faktoren

Die Ableitung des Normierungsfaktors  $\mathcal{N} = \det(\underline{J})^{-\frac{1}{2}}$  der Anfangszustandsfunktion im Raum der Normalkoordinaten des Endzustands, die in Gln.(4.11) bis (4.17) präsentiert wurde, ist der Originalarbeit [13] entnommen und beherbergt einige formale Mängel. So ist der Übergang von (4.14) nach (4.15) nicht ohne weiteres nachzuvollziehen. Auch bleibt unklar, wie die Integrationsgrenzen transformiert werden. Formal sauber kann die Beziehung über die Leibnitzregel, bzw. das Cartan'sche Differentialkalkül [311] abgeleitet werden. Hierbei wird von Gl.(4.11) ausgegangen:

$$\mathcal{N}^2 \int_{\underline{Q}} |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 d\underline{Q} = 1 \quad . \quad (\text{A.20})$$

Hierin ist die Integrationsvariable  $\underline{Q}$ . Um das Integral in der Integrationsvariable  $\underline{Q}'$  auszudrücken, muss das differentielle Streckenstück  $d\underline{Q}$  gemäß der Leibnitzregel transformiert werden

$$\mathcal{N}^2 \int_{\underline{Q}'} |\chi_{a,\underline{m}}^{(n)}|^2 \frac{\partial(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)}{\partial(Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_N)} d\underline{Q}' = 1 \quad , \quad (\text{A.21})$$



wobei die sog. Funktionaldeterminante (oder “Jacobimatrix”)  $\partial Q/\partial Q'$  verwendet wird:

$$\frac{\partial(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)}{\partial(Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_N)} := \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_1}{\partial Q'_1} & \frac{\partial Q_1}{\partial Q'_2} & \dots & \frac{\partial Q_1}{\partial Q'_N} \\ \frac{\partial Q_2}{\partial Q'_1} & \frac{\partial Q_2}{\partial Q'_2} & \dots & \frac{\partial Q_2}{\partial Q'_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Q_N}{\partial Q'_1} & \frac{\partial Q_N}{\partial Q'_2} & \dots & \frac{\partial Q_N}{\partial Q'_N} \end{vmatrix} . \quad (\text{A.22})$$

Die Gleichheit der Integralausdrücke in (A.20) und (A.21) gilt jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen. Strikt formuliert muss die Jacobimatrix bei der Integration an jedem aktuellen Wert von  $Q'$  neu berechnet werden. Bei beliebigen linearen Koordinatentransformationen können dabei Vorzeichenwechsel auftreten [165]. Im SR-Formalismus wird die  $Q'$ -Abhängigkeit der Transformation dagegen vernachlässigt und die Jacobimatrix als konstante Größe angesehen, die berechnet wird nach

$$\frac{\partial(Q_1, Q_2, \dots, Q_N)}{\partial(Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_N)} \approx \det(\underline{\underline{J}})^{-1} . \quad (\text{A.23})$$

Dies ist i.A. nur sinnvoll für kleine Auslenkungen. Zudem sollten nicht zu große Differenzen zwischen den Geometrien des GZ und des angeregten Zustands auftreten, denn nach (4.10) ist

$$\underline{\underline{J}} = (\underline{\underline{L}}')^{-1} \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial Q'_1}{\partial S'_1} & \dots & \frac{\partial Q'_1}{\partial S'_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Q'_N}{\partial S'_1} & \dots & \frac{\partial Q'_N}{\partial S'_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial S_1}{\partial Q_1} & \dots & \frac{\partial S_1}{\partial Q_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial S_N}{\partial Q_1} & \dots & \frac{\partial S_N}{\partial Q_N} \end{pmatrix} . \quad (\text{A.24})$$

$\underline{\underline{J}}$  ist eine Rotationsmatrix. Unter diesen Voraussetzungen folgt unmittelbar die Gültigkeit von (4.15).

## Anhang B

# Der Formalismus des Effektiven Operators

Grundlage der in Kap.3.2.4 erwähnten MR-PT- und *Multistate* CASPT2-Methoden ist der *Formalismus des Effektiven Operators*. Der Formalismus wird nicht in den Standardlehrbüchern der Quantenmechanik abgehandelt. An dieser Stelle soll daher eine kurze Übersicht über die Methodik gegeben werden. Die Ausführungen folgen der Darstellung in [312]. Weitere Beiträge sowie Anwendungen finden sich in [90, 91, 79, 80, 84, 92, 93, 313, 314].

Die Grundidee des Formalismus der Effektiven Operators ist, dass die Wirkung eines wahren Operators, der im vollständigen Hilbertraum operiert, durch einen “effektiven Operator” reproduziert werden kann, der nur in einem Modellraum (Unterraum) operiert. Für praktische Zwecke können durch Störentwicklung des effektiven Operators und Abbruch in (mehr oder weniger) niedriger Ordnung traktable Approximationen zum vollständigen Problem formuliert werden. Hierdurch lässt sich eine verallgemeinerte Rayleigh-Schrödinger(RS)-Störungstheorie formulieren, bei der – im Gegensatz zur herkömmlichen RS-PT – auch Multikonfigurations-WFn als Funktionen nullter Ordnung verwendet werden können.

Ausgangspunkt ist der herkömmliche Ansatz der Störungstheorie: Die Lösung der exakten SGL

$$\hat{H}\Psi_\alpha = E_\alpha\Psi_\alpha \quad (\text{B.1})$$

wird durch eine Zerlegung des Hamiltonoperators in einen Hamiltonoperator nullter Ordnung  $\hat{H}^{(0)}$  und eine Störung  $H'$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (\text{B.2})$$

auf ein System zurückgeführt, dessen Lösung bekannt ist:

$$\hat{H}^{(0)}|a\rangle = E_a^{(0)}|a\rangle \quad \text{mit} \quad \langle a|b\rangle = \delta_{ab} \quad . \quad (\text{B.3})$$

Die Eigenwerte  $E_a^{(0)}$  können entartet sein.

Nun wird ein Modellraum  $D$  definiert, der durch eine Teilmenge von  $d$  Basisfunktionen  $\{|a\rangle\}$  aufgespannt wird. Der restliche Teil des Hilbertraum wird als “orthogonaler Raum” bezeichnet. Es wird gefordert, dass alle Eigenzustände von  $H^{(0)}$  mit demselben Eigenwert sich in demselben Unterraum befinden. Zu den beiden Unterräumen lassen sich entsprechende Projektionsoperatoren formulieren

$$\begin{aligned}\hat{P} &= \sum_{a \in D} |a\rangle\langle a| \quad \dim D = d \\ \hat{Q} &= 1 - \hat{P} = \sum_{r \notin D} |r\rangle\langle r| \quad .\end{aligned}\tag{B.4}$$

Die Projektionsoperatoren genügen einer Reihe von wohlbekannten Eigenschaften, wie z.B.

$$\hat{P} = \hat{P}^\dagger = \hat{P}\hat{P} \quad \hat{P}\hat{Q} = \hat{Q}\hat{P} = 0 \quad [\hat{P}, \hat{H}^{(0)}] = [\hat{Q}, \hat{H}^{(0)}] = 0 \quad .\tag{B.5}$$

Zwischen  $d$  exakten Eigenfunktionen des vollständigen Hamiltonoperators  $\Psi_\alpha$  und ihren Projektionen in den Modellraum  $\Psi_\alpha^{(0)}$  besteht eine Eins-zu-Eins-Beziehung

$$\Psi_\alpha^{(0)} = \hat{P}\Psi_\alpha \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad ,\tag{B.6}$$

was dadurch plausibel wird, dass formal jede Störung  $\lambda H'$  über den Störparameter  $\lambda \in [0, 1]$  adiabatisch ein- bzw. abgeschaltet werden kann. Die  $\Psi_\alpha^{(0)}$  werden als *Modellfunktionen* bezeichnet und sind i.A. Linearkombinationen von  $|a\rangle$ . Die eindeutige Beziehung ermöglicht die Definition des sog. *Wellenoperators*  $\hat{\Omega}$ , der alle  $d$  Modellfunktionen zurück in die exakten Eigenfunktionen transformiert

$$\Psi_\alpha = \hat{\Omega}\Psi_\alpha^{(0)} \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad .\tag{B.7}$$

Als weitere Eigenschaft von  $\hat{\Omega}$  wird gefordert

$$\hat{\Omega}\hat{Q} = 0 \quad .\tag{B.8}$$

Mit dieser Definition folgen eine Reihe weiterer Eigenschaften von  $\hat{\Omega}$ . Aus (B.4) und (B.8) folgt

$$\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{\Omega} \quad , \quad \hat{P}\hat{\Omega} = \hat{P} \quad .\tag{B.9}$$

Damit gilt

$$\Psi_\alpha^{(0)} = \hat{P}\hat{\Omega}\Psi_\alpha \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad .\tag{B.10}$$

Erwähnenwerterweise ist  $\hat{\Omega}$  jedoch nicht das Inverse von  $\hat{P}$  im gewöhnlichen Sinne. Der Wellenoperator transformiert *jede* Funktion, deren Projektion in den Unterraum  $D$

die Modellfunktion  $\Psi_\alpha^{(0)}$  ergibt, nach  $\Psi_\alpha$ . Aus diesem Grund ist die Beziehung zwischen Funktionen aus dem Modellraum und Funktionen aus dem vollständigen Raum nicht bijektiv.

Mit Hilfe des Wellenoperators kann die exakte SGL für die Zustände, die zu den  $d$  Modellzuständen gehören, formuliert werden als

$$\hat{H}\hat{\Omega}\Psi_\alpha^{(0)} = E_\alpha\hat{\Omega}\Psi_\alpha^{(0)} \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad . \quad (\text{B.11})$$

Multiplikation von rechts mit  $\hat{P}$  liefert

$$\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\Psi_\alpha^{(0)} = E_\alpha\Psi_\alpha^{(0)} \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad . \quad (\text{B.12})$$

Folglich lässt sich ein “effektiver Hamiltonoperator” definieren

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega} = \hat{P}\hat{H}^{(0)}\hat{P} + \hat{P}\hat{H}'\hat{\Omega} \quad , \quad (\text{B.13})$$

der die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}^{\text{eff}}\Psi_\alpha^{(0)} = E_\alpha\Psi_\alpha^{(0)} \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad (\text{B.14})$$

erfüllt. D.h. der effektive Hamiltonoperator generiert  $d$  exakte Eigenwerte des vollständigen Hamiltonoperators, obwohl er nur im Modellraum operiert. Die Eigenfunktionen von  $\hat{H}^{\text{eff}}$  sind die Modellfunktionen, d.h. die Projektionen der zugehörigen wahren WFn in den Unterraum  $D$ . Wird *intermediate normalization* zugrundegelegt

$$\langle \Psi_\alpha^{(0)} | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle = \langle \Psi_\alpha^{(0)} | \Psi_\alpha \rangle = 1 \quad , \quad (\text{B.15})$$

so lässt sich die exakte Energie berechnen nach

$$E_\alpha = \langle \Psi_\alpha^{(0)} | \hat{H}^{\text{eff}} | \Psi_\alpha^{(0)} \rangle \quad . \quad (\text{B.16})$$

Der Satz der  $d$  Modellfunktionen ist nicht notwendigerweise orthogonal. Somit ist  $\hat{H}^{\text{eff}}$  i.A. nichthermitisch.

**Verallgemeinerte RS-Expansion** Es ist offensichtlich, dass einer direkten Verwendung von  $\hat{H}^{\text{eff}}$  bzw.  $\hat{\Omega}$  keinerlei praktische Bedeutung zukommt, da in (B.14) immer noch das vollständige Problem für  $d$  Zustände gelöst werden muss. Wird der Wellenoperator jedoch störungstheoretisch entwickelt gemäß

$$\hat{\Omega} = \underbrace{\hat{\Omega}^{(0)}}_{=\hat{P}} + \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \dots \quad , \quad (\text{B.17})$$

so können die WFn nullter, erster, zweiter ... Ordnung erhalten werden. Um den Wellenoperator in beliebiger Ordnung zu erhalten, wird die SGL zunächst in eine geeignete Form gebracht. Aus (B.1) und (B.2) folgt

$$(E_\alpha - \hat{H}^{(0)})\Psi_\alpha = \hat{H}'\Psi_\alpha \quad . \quad (\text{B.18})$$

Erweitern mit dem Wellenoperator  $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}\hat{P}$  (B.9) ergibt

$$(E_\alpha - \hat{\Omega}\hat{H}^{(0)}\hat{P})\Psi_\alpha = \hat{H}'\hat{\Omega}\Psi_\alpha \quad . \quad (\text{B.19})$$

Wird (B.19) von (B.18) subtrahiert, so kann  $E_\alpha$  eliminiert werden

$$(\hat{\Omega}\hat{H}^{(0)} - \hat{H}^{(0)}\hat{\Omega})\Psi_\alpha^{(0)} = (\hat{H}'\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{H}'\hat{\Omega})\Psi_\alpha^{(0)} \quad . \quad (\text{B.20})$$

Gl.(B.20) gilt für alle  $d$  Modellzustände. Für Zustände aus dem orthogonalen Raum werden beide Gleichungsseiten wegen (B.8) gleich Null. Somit gilt für den vollständigen Raum die folgende Operatorbeziehung

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{H}'\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{H}'\hat{\Omega} \quad . \quad (\text{B.21})$$

Diese grundlegende Beziehung wird als verallgemeinerte Blochgleichung [93, 315] bezeichnet. Einsetzen der Störentwicklung (B.17) in (B.21) ergibt die folgende Rekursionsformel

$$[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{Q}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(n-1)} - \sum_{m=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-m)}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(m-1)} \quad , \quad (\text{B.22})$$

d.h. für die niedrigsten Ordnungen

$$[\hat{\Omega}^{(1)}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{Q}\hat{H}'\hat{P} \quad (\text{B.22a})$$

$$[\hat{\Omega}^{(2)}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{Q}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)} - \hat{\Omega}^{(1)}\hat{H}'\hat{P} \quad (\text{B.22b})$$

$$[\hat{\Omega}^{(3)}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{Q}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(2)} - \hat{\Omega}^{(1)}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)} - \hat{\Omega}^{(2)}\hat{H}'\hat{P} \quad (\text{B.22c})$$

$\vdots$

Die Gleichungen (B.22) sind alle von der Form

$$[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}^{(0)}] = \hat{A} \quad . \quad (\text{B.23})$$

Nun können Matrixelemente auf beiden Seiten zwischen einer Funktion  $|a\rangle$  des Modellraums und einer Funktion  $|r\rangle$  des orthogonalen Raums berechnet werden:

$$\langle r | [\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}^{(0)}] | a \rangle = \langle r | \hat{A} | a \rangle \quad (\text{B.24})$$

$$\Leftrightarrow (E_a^{(0)} - E_r^{(0)}) \langle r | \hat{\Omega}^{(n)} | a \rangle = \langle r | \hat{A} | a \rangle \quad (\text{B.25})$$

$$\Leftrightarrow \langle r | \hat{\Omega}^{(n)} | a \rangle = \frac{\langle r | \hat{A} | a \rangle}{E_a^{(0)} - E_r^{(0)}} \quad . \quad (\text{B.26})$$

Mit der Einführung einer Resolvente  $S$  (auch *Greensche Funktion* genannt) [316, 317], die definiert ist gemäß

$$\langle r | S \hat{A} | a \rangle = \frac{\langle r | \hat{A} | a \rangle}{E_a^{(0)} - E_r^{(0)}} \quad , \quad (\text{B.27})$$

lässt sich (B.26) formal nach  $\hat{\Omega}^{(n)}$  auflösen:

$$\hat{\Omega}^{(n)} = S(\hat{A}) \quad . \quad (\text{B.28})$$

Der  $S$  in Klammern nachgestellte Operator soll dabei verdeutlichen, dass  $S$  im Sinne von (B.27) auf ein bestimmtes  $\hat{A}$  wirkt. Die linke und die rechte Klammer repräsentieren den Anfangs- bzw. Endzustand für  $\hat{A}$ . Damit lassen sich die Wellenoperatoren beliebiger Ordnung in der folgenden Rekursionsformel schreiben

$$\hat{\Omega}^{(n)} = S(\hat{H}'\hat{\Omega}^{(n-1)}) - S\left(\sum_{m=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-m)}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(m-1)}\right) \quad , \quad n > 0 \quad , \quad (\text{B.29})$$

d.h. für die niedrigsten Ordnungen

$$\hat{\Omega}^{(1)} = S(\hat{H}'\hat{P}) \quad (\text{B.29a})$$

$$\hat{\Omega}^{(2)} = S(\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)}) - S(\hat{\Omega}^{(1)}\hat{H}'\hat{P}) \stackrel{a}{=} S(\hat{H}'S(\hat{H}'\hat{P})) - S(S(\hat{H}'\hat{P})\hat{H}'\hat{P}) \quad (\text{B.29b})$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}^{(3)} &= S(\hat{H}'\hat{\Omega}^{(2)}) - S(\hat{\Omega}^{(1)}\hat{H}'\hat{\Omega}^{(1)}) - S(\hat{\Omega}^{(2)}\hat{H}'\hat{P}) \\ &\stackrel{a,b}{=} S(\hat{H}'S(\hat{H}'S(\hat{H}'\hat{P}))) - S(\hat{H}'S(S(\hat{H}'\hat{P})\hat{H}'\hat{P})) - S(S(\hat{H}'\hat{P})\hat{H}'S(\hat{H}'\hat{P})) \\ &\quad - S(S(\hat{H}'S(\hat{H}'\hat{P}))\hat{H}'\hat{P}) + S(S(S(\hat{H}'\hat{P})\hat{H}'\hat{P})\hat{H}'\hat{P}) \end{aligned} \quad (\text{B.29c})$$

⋮

Verwendung der Expansion (B.17) und (B.29) in (B.13) führt zu der Definition des effektiven Hamiltonoperators  $n$ -ter Ordnung :

$$\hat{H}^{(n),\text{eff}} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}^{(n-1)} \quad , \quad n > 0 \quad . \quad (\text{B.30})$$

**Valenz-Universal- und Zustandsspezifische Methoden** Bis hierher wurde die Aufteilung in  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$  und die Art der Basisfunktionen  $|a\rangle$  nicht genauer spezifiziert. Bei den sog. Valenz-Universal-Methoden (*Valence Universal Methods* [93]) werden einzelne Determinanten bzw. CSFs  $|q\rangle$  als Basis verwendet, die im Folgenden mit  $|p\rangle$  für CSFs innerhalb des Referenzraums und mit  $|q\rangle$  für CSFs außerhalb des Referenzraums bezeichnet werden.  $\hat{H}_0$  ist als Summe von Eielektronenoperatoren definiert

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad . \quad (\text{B.31})$$

Der Index  $i$  läuft über alle Spin-MOs und  $\epsilon_i$  gibt die zugehörige Orbitalenergie an. Um die Energie in zweiter Ordnung zu berechnen wird der Wellenoperator erster Ordnung benötigt

$$\hat{\Omega}^{(1)} = \sum_p \sum_q \frac{|q\rangle\langle q|\hat{H}'|p\rangle\langle q|}{E_p^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad . \quad (\text{B.32})$$

Die  $E_D^{(0)} = \sum_i^{occ} \epsilon_i$  ( $D = p, q$ ) im Nenner von (B.32) sind die Determinantenenergien nullter Ordnung. Bei den Valenz-Universal-Methoden ist der Wellenoperator bzw. der effektive Hamiltonoperator für sämtliche Referenzzustände in gleicher Weise definiert, und es gilt das *Linked Diagram Theorem* (LDT) (auch *Linked Cluster Theorem* genannt) [71, 314], das eine *size extensivity* in jeder Ordnung der Störentwicklung garantiert. In der Praxis stellen sich Konvergenzprobleme aufgrund der *intruder state*-Problematik als gravierender Nachteil der Valenz-Universal-Methoden heraus.

Eine Alternative stellen die zustandsspezifischen Methoden (oder *Hilbert Space Methods* [93, 314]) dar, zu denen auch die CASPT2-Methode gehört. Hierbei wird in einer Zustandsbasis  $\Psi_\alpha^{(0)}$  operiert und ein individueller Wellen- bzw. Hamiltonoperator für jeden Referenzzustand gewählt:

$$\Psi_\alpha = \hat{\Omega}_\alpha \Psi_\alpha^{(0)} \quad \alpha = 1, 2, \dots, d \quad . \quad (\text{B.33})$$

Der Wellenoperator erster Ordnung  $\hat{\Omega}_\alpha^{(1)}$  ist definiert als

$$\hat{\Omega}_\alpha^{(1)} |\Psi_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_q \frac{|q\rangle \langle q| H' |\Psi_\alpha^{(0)}\rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (\text{B.34})$$

$$\text{bzw.} \quad \hat{\Omega}_\alpha^{(1)} = \sum_p \sum_q \frac{|q\rangle \langle q| H' |p\rangle \langle p|}{E_\alpha^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad . \quad (\text{B.35})$$

Hierin taucht explizit die Zustandsenergie nullter Ordnung  $E_\alpha^{(0)}$  auf, weswegen der Operator für jeden Zustand individuell betrachtet werden muss. Auch ist  $\hat{H}_0$  bei den zustandsspezifischen Methoden nicht notwendigerweise diagonal (vgl.  $\hat{H}_0$  für CASPT2, Gl.(3.54)). Durch die Verwendung von  $E_\alpha^{(0)}$  in (B.34) (anstatt  $E_p^{(0)}$  in (B.32)) wird die *intruder state*-Problematik zumeist deutlich entschärft. (Typischerweise interessiert man sich nur für die energetisch niedrigsten Zustände.) Ein Nachteil der zustandsspezifischen Methoden besteht darin, dass das LDT i.d.R. nicht mehr gilt und somit keine strikte *size extensivity* mehr gewährleistet ist [314].



## Anhang C

# Programmbeschreibung zum Programm Vibrola

Abb.C.1 zeigt die Struktur Vibrola-Programms in einem Flussdiagramm. Tab.C.1 enthält weitere Details zur Funktionsweise.

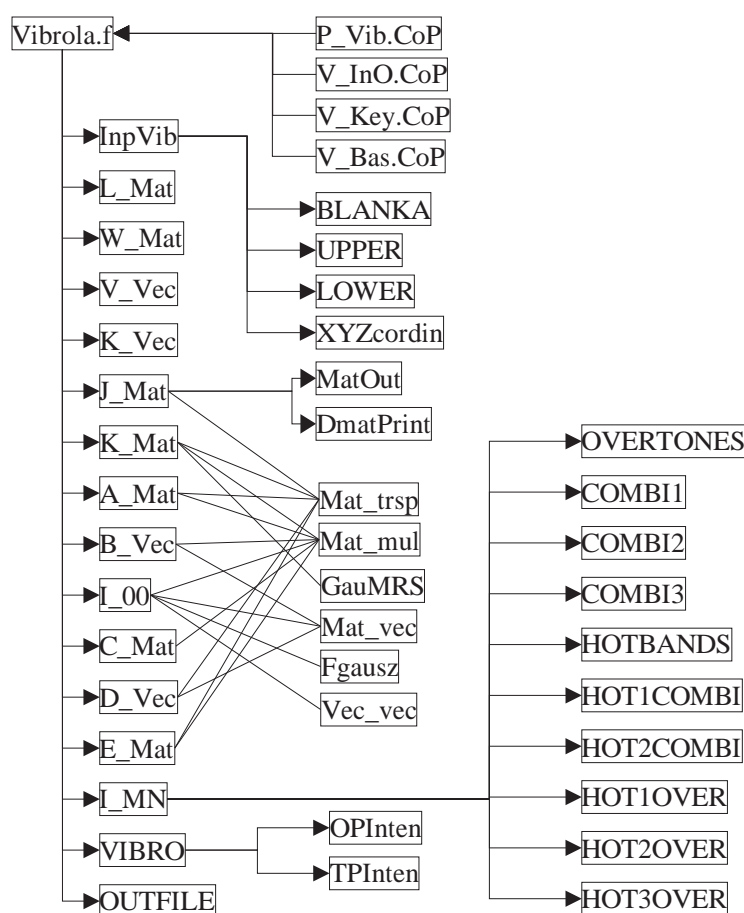


Abb. C.1: Flussdiagramm von Vibrola.

Das Fortran77-Programm *Vibrola* berechnet multidimensionale Franck-Condon-Faktoren nach der Methode von Sharp und Rosenstock (S&R) [13]. Urheber ist Joachim Wolf, Universität zu Köln (1993). Das Programm wurde 1999 vom Autor der vorliegenden Arbeit um die Berechnung von Hotbands und höheren Obertönen erweitert. An einigen Stellen wurden Korrekturen eingefügt. Mit dem Programm können Kombinationsbanden aus bis zu vier Moden und *hotbands* berechnet werden. Die maximale Schwingungsquantenzahl einer Mode ist 11. Das Programm ist nicht in besonderer Weise optimiert und benötigt (bei Ausweitung der Rechnung auf hohe Schwingungsquanten) viel Speicherplatz ( $\approx 0.5\text{GB}$ ). Typische Ausführungszeiten sind einige Sekunden ( $\approx 10\text{s}$  auf DEC/Alpha 7000).

Als Input werden Anfangs- und Endzustandsgeometrie sowie die kartesischen Verschiebungen der Normalkoordinaten (alle Angaben in Å) benötigt. Bei Eingabe von Gradienten des Dipoloperators oder 2PT-Tensors entlang der Normalkoordinaten können vibronische Spektren nach HT-Entwicklung erster Ordnung berechnet werden. Die Funktionsweise von *Vibrola* wird über eine Befehlsdatei gesteuert. Schlüsselwörter und Bedienung befinden sich in den Kommentarzeilen des Codes.

**Tab. C.1:** Kurzbeschreibung der einzelnen Routinen

Routinenname	Typ		Zweck
	Subroutine	Function	
<code>Lencha(String, Pos)</code>		x (char)	Ermittelt das letzte Zeichen eines Strings und dessen Position
<code>Blanka(String)</code>	X		schreibt eine Zeichenkette mit Spaces voll
<code>Upper(String)</code>	X		wandelt String in Substring um
<code>Inkey(String)</code>		X (bool)	True, falls String in dem String Key enthalten, False sonst.
<code>Getcha(Str1, Start, Len)</code>		X (char)	Liefert eine Teilzeichenkette von Str1 zurück die bei der Position Start beginnt und vom ersten der drei folgenden Zeichen abgeschlossen wird: runde rechte Klammer, Space, Komma. Len gibt die Länge dieser Zeichenkette an. Da in F77 keine dynamische Characterlängenzuweisung erfolgen kann, besitzt Str1 die Länge der Keyzeile, deren maximale Länge in <code>V_Key.CoP</code> definiert wird: <code>CHARACTER*400 Key</code>
<code>Lower(String, Len)</code>	X		wandelt String bis zur Position Len in Kleinbuchstaben um.

(Fortsetzung auf nächster Seite)

Routinenname	Typ	Zweck
Subroutine Function		
Xyzcordin(Fill, Ist)	X	Liest aus File Fill die Moleküldaten ein und besetzt damit die folgenden Variablen im Commonblock /Basis/ AN(Ist,I): Atomare Massenzahl; C(Ist,I,1), C(Ist,I,2), C(Ist,I,3): Kartes. Koordinaten x, y, z; Natoms: Anzahl der Atome; Ist (InputState) gibt dabei an, ob es sich um den Anfangszustand (Ist=1) oder den Endzustand (Ist=2) handelt.
K_Vec	X	Berechnet den Duschinski-K-Vektor (J.Wolfs. Diss. Gl. (41), Sharp& Rosenstock Gl. 7,11) $\Rightarrow$ KgVec: K-Vektor in GZ-NorKos; KeVec: K-Vektor in <i>excited state</i> NorKos
H_Mat	X	Berechnet die H-Matrix (J.Wolfs Diss. Gl. 53). In der Nomenklatur von Sharp& Rosenstock hat diese Matrix keinen eigenen Namen und wird als $(J^\dagger \Gamma' J + \Gamma)^{-1}$ bezeichnet, vgl. Gln. (21a-e). Dieser Ausdruck wird für die Berechnung von mehreren anderen Matrizen benötigt. $\Rightarrow$ Kmat
A_Mat	X	Berechnung A-Matrix nach Sharp& Rosenstock, Gl.(21a)
B_Vec	X	Berechnung B-Vektor nach Sharp& Rosenstock. Gl. (21b)
I_00	X	Berechnung $I_0$ nach Sharp&Rosenstock, Gl. (20), mit den Modifikationen, die bei J.Wolf in Gl. (54), und in der vorliegenden Arbeit erwähnt werden.
C_Mat	X	Berechnung C-Matrix nach S&R. Gl. (21c). Achtung! Matrix wird unter Cmat abgespeichert, die in anderen Routinen eine unterschiedliche Bedeutung hat.
D_Vec	X	Berechnung des D-Vektor nach S&R Gl. (21d)
E_Mat	X	Berechnung des E-Matrix nach S&R Gl. (21e)

(Fortsetzung auf nächster Seite)

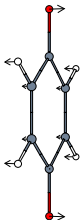
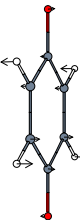
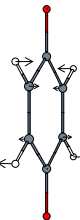
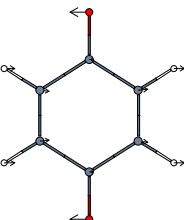
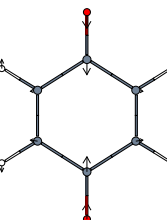
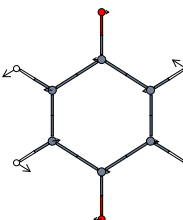
Routinenname	Typ	Zweck
	Subroutine Function	
I_MN	X	Berechnung diverser Überlappintegrale und FC-Faktoren
VIBRO	X	Berechnung von vibron. 1PT- und 2PT-Übergangsmomenten; Herausschreiben des Outputs
OUTFILE	X	Erzeugung eines weiteren Outputfiles

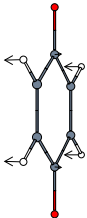
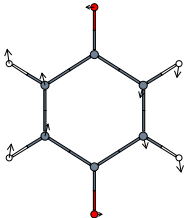
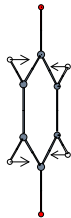
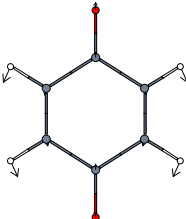
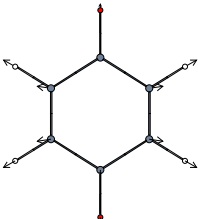
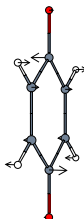
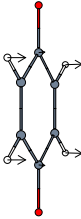
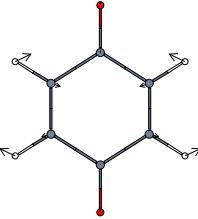
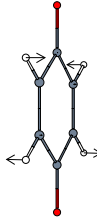
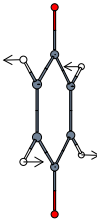
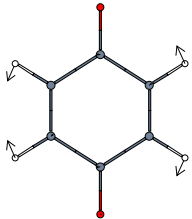
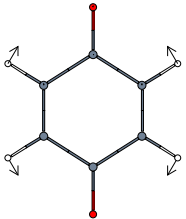
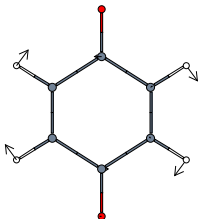
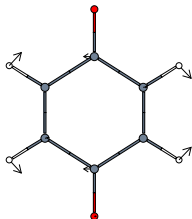
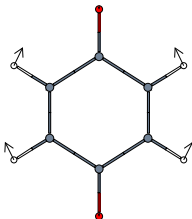
# Anhang D

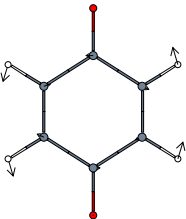
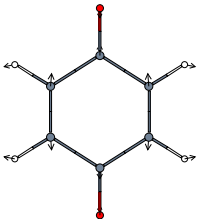
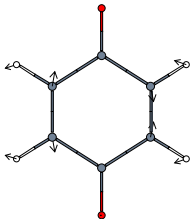
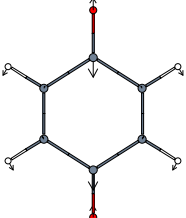
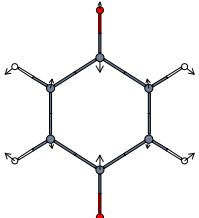
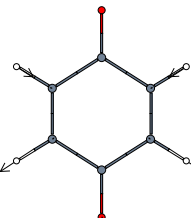
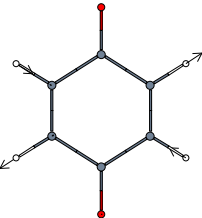
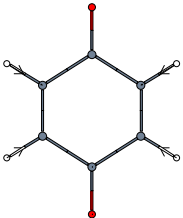
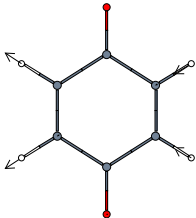
## Normalmoden von PBQ

### D.1 CASSCF-Normalmoden des molekularen Grundzustands

**Tab. D.1:** Normalmoden von PBQ im  $1^1A_g$  Zustand. Die Moden wurden aus einem kartesischen CASSCF Kraftfeld erhalten, das nach einer Transformation in innere Koordinaten mit 8 Fitparametern an experimentelle Schwingungsfrequenzen optimal angefitzt wurde.

 mode 1 $\nu_{26}$ : $95\text{ cm}^{-1}$ , $b_{3u}$	 mode 2 $\nu_{30}$ : $247\text{ cm}^{-1}$ , $b_{2g}$	 mode 3 $\nu_{23}$ : $333\text{ cm}^{-1}$ , $a_u$
 mode 4 $\nu_{21}$ : $403\text{ cm}^{-1}$ , $b_{2u}$	 mode 5 $\nu_6$ : $437\text{ cm}^{-1}$ , $a_g$	 mode 6 $\nu_{11}$ : $451\text{ cm}^{-1}$ , $b_{3g}$

 <p>mode 7 <math>\nu_{25}</math>: <math>523\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{3u}</math></p>	 <p>mode 8 <math>\nu_{10}</math>: <math>596\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{3g}</math></p>	 <p>mode 9 <math>\nu_{27}</math>: <math>740\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{1g}</math></p>
 <p>mode 10 <math>\nu_{16}</math>: <math>747\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{1u}</math></p>	 <p>mode 11 <math>\nu_5</math>: <math>757\text{ cm}^{-1}</math>, <math>a_g</math></p>	 <p>mode 12 <math>\nu_{29}</math>: <math>781\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{2g}</math></p>
 <p>mode 13 <math>\nu_{24}</math>: <math>882\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{3u}</math></p>	 <p>mode 14 <math>\nu_{15}</math>: <math>934\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{1u}</math></p>	 <p>mode 15 <math>\nu_{22}</math>: <math>990\text{ cm}^{-1}</math>, <math>a_u</math></p>
 <p>mode 16 <math>\nu_{28}</math>: <math>997\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{2g}</math></p>	 <p>mode 17 <math>\nu_{20}</math>: <math>1060\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{2u}</math></p>	 <p>mode 18 <math>\nu_4</math>: <math>1135\text{ cm}^{-1}</math>, <math>a_g</math></p>
 <p>mode 19 <math>\nu_9</math>: <math>1234\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{3g}</math></p>	 <p>mode 20 <math>\nu_{19}</math>: <math>1310\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{2u}</math></p>	 <p>mode 21 <math>\nu_{14}</math>: <math>1357\text{ cm}^{-1}</math>, <math>b_{1u}</math></p>

 mode 22 $\nu_8$ :1395 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{3g}$	 mode 23 $\nu_3$ :1589 $\text{cm}^{-1}$ , $a_g$	 mode 24 $\nu_{18}$ :1595 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{2u}$
 mode 25 $\nu_{13}$ :1668 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{1u}$	 mode 26 $\nu_2$ :1684 $\text{cm}^{-1}$ , $a_g$	 mode 27 $\nu_{12}$ :3050 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{1u}$
 mode 28 $\nu_7$ :3050 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{3g}$	 mode 29 $\nu_1$ :3066 $\text{cm}^{-1}$ , $a_g$	 mode 30 $\nu_{17}$ :3067 $\text{cm}^{-1}$ , $b_{2u}$





## D.2 Standardabweichung berechneter und experimenteller Schwingungsfrequenzen

In Kap. 5.2.4, Tab. 5.6 wurden die Standardabweichungen von experimentell bestimmten und mit verschiedenen QM-Methoden berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{B}_{1g}$ -Zustands aufgeführt. Eine solche Auflistung wird im Folgenden auch für die angeregten Zustände  $1^3\text{B}_{1g}$ ,  $1^{(1,3)}\text{A}_u$ ,  $1^{(1,3)}\text{B}_{3g}$  und  $1^{(1,3)}\text{B}_{1u}$  gegeben. Hieraus können Rückschlüsse auf die für den jeweiligen Zustand zu erwartende Genauigkeit bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen (mit und ohne Skalierungsprozedur) gezogen werden. In Abbildungen D.2 bis D.7 sind die relativen Abweichungen experimenteller und berechneter Daten für die Moden den verschiedenen Zustände visualisiert.

**Tab. D.2:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{A}_u$ -Zustands. Vergleich zwischen Experiment und Theorie sowie der theoretischen Methoden untereinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: 1 <sup>1</sup> A <sub>u</sub>		Methode/Basis				
RMS		UB1LYP	UB1LYP	UBLYP	UBLYP	CASSCF
	Exp. <sup>a</sup>	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	27.17	26.58	7.85	8.06	55.76
UB1LYP/cc-pVDZ	12.90	-	10.56	75.61	76.95	94.81
UB1LYP/cc-pVTZ	12.27	4.24	-	71.70	72.27	95.91
UBLYP/cc-pVDZ	13.95	33.87	31.64	-	7.96	158.40
UBLYP/cc-pVTZ	14.66	36.65	34.07	4.51	-	157.56
CASSCF/ANO-L	35.95	58.46	59.57	83.69	85.33	-

<sup>a</sup> RMS unter Spalte oder Zeile "Exp." beschränkt sich auf Vergleich von drei experimentellen Frequenzen (kursiv gedruckte Einträge unter  $1^1\text{A}_u$  in Tab. 5.19). Bei den übrigen Werten wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. D.3:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{B}_{3g}$ -Zustands voneinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^1\text{B}_{3g}$ RMS	Methode/Basis					
	Exp. <sup>a</sup>	UB1LYP cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVTZ	UBLYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVTZ	CASSCF ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	26.02	29.04	8.29	12.42	37.90
UB1LYP/cc-pVDZ	23.00	-	9.93	127.82	118.91	129.66
UB1LYP/cc-pVTZ	23.00	5.30	-	130.74	121.32	133.43
UBLYP/cc-pVDZ	23.00	102.78	105.22	-	18.48	188.43
UBLYP/cc-pVTZ	23.00	92.60	94.95	17.08	-	181.04
CASSCF/ANO-L	2.00	95.82	99.03	115.86	109.01	-

<sup>a</sup> RMS unter Spalte oder Zeile "Exp." beschränkt sich auf Vergleich mit einer experimentellen Frequenz (kursiv gedruckte Einträge unter  $1^1\text{B}_{3g}$  in Tab. 5.19). Bei den übrigen Werten wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. D.4:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF und UBLYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^1\text{B}_{1u}$ -Zustands. Vergleich zwischen verschiedenen theoretischen Methoden. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^1\text{B}_{1u}$ RMS	Methode/Basis			
	Exp. <sup>a</sup>	UBLYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVTZ	CASSCF ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	-	-	-
UBLYP/cc-pVDZ	-	-	11.79	304.80
UBLYP/cc-pVTZ	-	13.29	-	305.10
CASSCF/ANO-L	-	195.65	197.86	-

<sup>a</sup> Für diesen Zustand sind keine gesicherten experimentellen Zuordnungen vorhanden. Für die RMS-Werte zwischen den theoretischen Methoden wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. D.5:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^3\text{B}_{1g}$ -Zustands. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^3\text{B}_{1g}$		Methode/Basis				
RMS	Exp. <sup>a</sup>	UB1LYP	UB1LYP	UBLYP	UBLYP	CASSCF
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
UB1LYP/cc-pVDZ	-	-	36.55	92.71	94.52	98.22
UB1LYP/cc-pVTZ	-	26.72	-	105.58	106.57	112.08
UBLYP/cc-pVDZ	-	56.79	76.06	-	8.60	156.58
UBLYP/cc-pVTZ	-	57.64	76.42	4.59	-	157.39
CASSCF/ANO-L	-	63.54	77.20	84.28	85.74	-

<sup>a</sup> Für diesen Zustand sind keine gesicherten experimentellen Zuordnungen vorhanden. Für die RMS-Werte zwischen den theoretischen Methoden wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. D.6:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^3\text{A}_u$ -Zustands. Vergleich zwischen Experiment und Theorie sowie der theoretischen Methoden untereinander. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^3\text{A}_u$		Methode/Basis				
RMS	Exp. <sup>a</sup>	UB1LYP	UB1LYP	UBLYP	UBLYP	CASSCF
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	32.50	38.45	10.60	10.10	65.16
UB1LYP/cc-pVDZ	15.06	-	11.21	81.01	82.37	90.90
UB1LYP/cc-pVTZ	16.60	5.97	-	75.93	76.54	93.05
UBLYP/cc-pVDZ	23.25	40.88	37.14	-	8.01	160.61
UBLYP/cc-pVTZ	24.99	43.44	39.48	5.68	-	160.04
CASSCF/ANO-L	23.76	53.10	55.25	85.57	86.67	-

<sup>a</sup> RMS unter Spalte oder Zeile "Exp." beschränkt sich auf Vergleich von vier experimentellen Frequenzen (kursiv gedruckte Einträge unter  $1^3\text{A}_u$  in Tab. 5.19). Bei den übrigen Werten wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

**Tab. D.7:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^3\text{B}_{3g}$ -Zustands. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

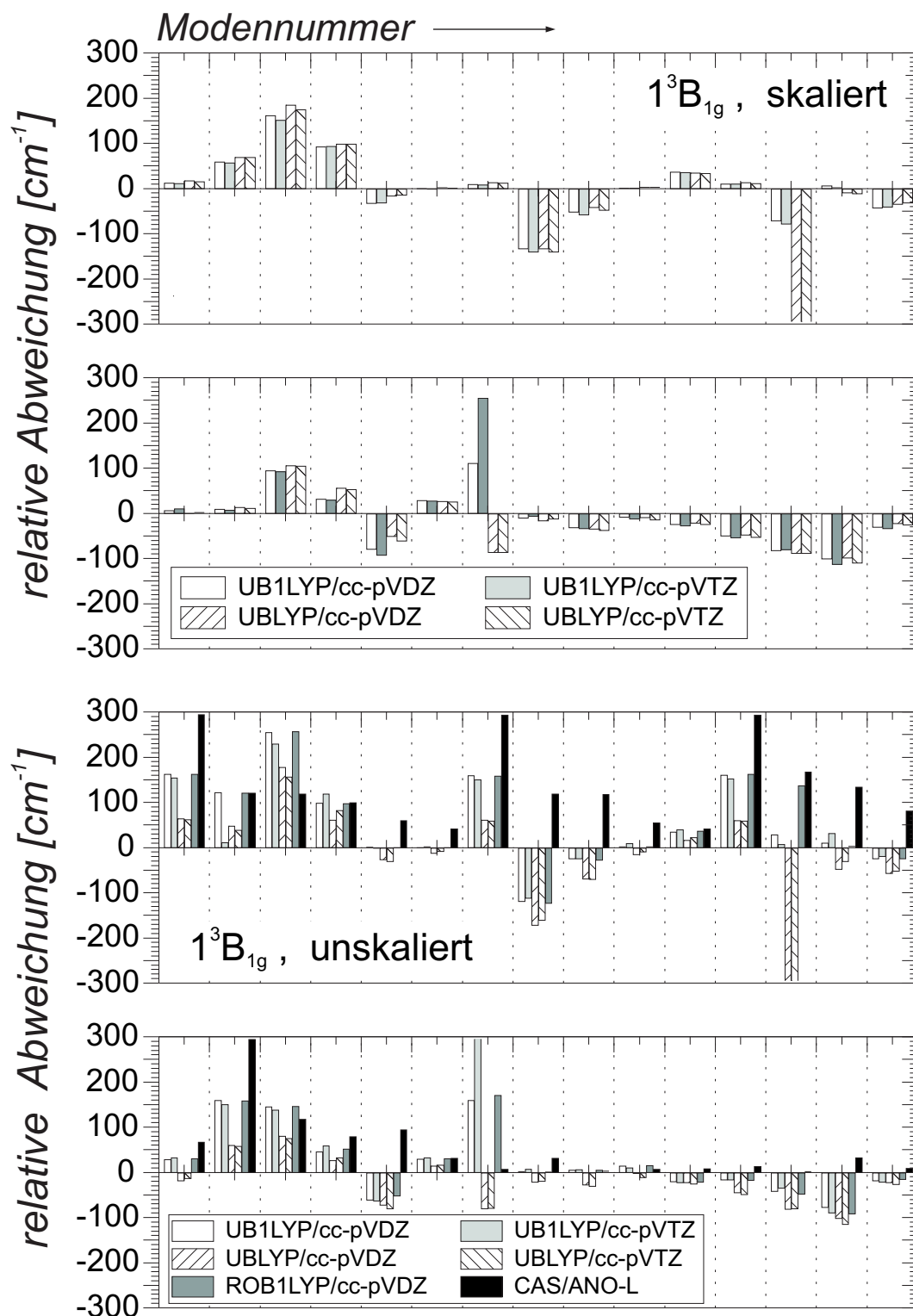
Zustand: $1^3\text{B}_{3g}$ RMS	Methode/Basis					
	Exp. <sup>a</sup>	UB1LYP cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVTZ	UBLYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVTZ	CASSCF ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
UB1LYP/cc-pVDZ	-	-	14.15	90.58	98.11	174.89
UB1LYP/cc-pVTZ	-	11.35	-	94.20	99.97	176.23
UBLYP/cc-pVDZ	-	78.01	77.21	-	17.77	168.87
UBLYP/cc-pVTZ	-	93.16	90.87	19.20	-	160.85
CASSCF/ANO-L	-	132.30	130.51	66.41	55.41	-

<sup>a</sup> Für diesen Zustand sind keine gesicherten experimentellen Zuordnungen vorhanden. Für die RMS-Werte zwischen den theoretischen Methoden wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

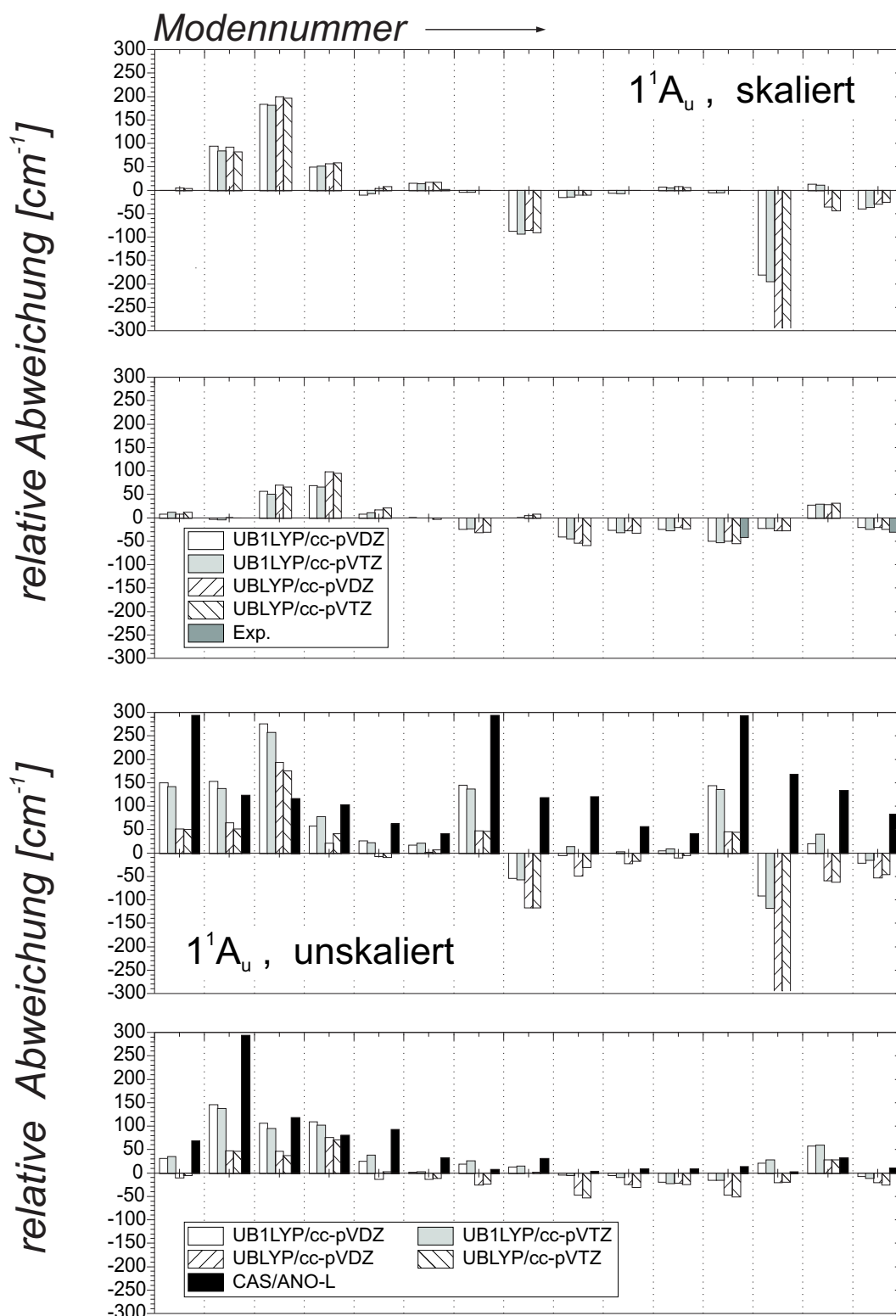
**Tab. D.8:** Standardabweichungen (RMS, Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ) der mit verschiedenen QM-Verfahren (CASSCF, UBLYP und UB1LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen des  $1^3\text{B}_{1u}$ -Zustands. Zahlenwerte im rechten oberen Dreieck der Tabelle: RMS der Frequenzen ohne Skalierung. Zahlenwerte im linken unteren Dreieck: RMS mit Skalierung (8-Parameter-Fit).

Zustand: $1^3\text{B}_{1u}$ RMS	Methode/Basis					
	Exp. <sup>a</sup>	UB1LYP cc-pVDZ	UB1LYP cc-pVTZ	UBLYP cc-pVDZ	UBLYP cc-pVTZ	CASSCF ANO-L
Exp. <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-
UB1LYP/cc-pVDZ	-	-	16.28	56.89	56.63	124.83
UB1LYP/cc-pVTZ	-	12.24	-	58.94	55.10	115.85
UBLYP/cc-pVDZ	-	28.20	35.87	-	13.50	156.39
UBLYP/cc-pVTZ	-	24.56	29.35	9.88	-	149.49
CASSCF/ANO-L	-	108.90	99.67	127.96	121.11	-

<sup>a</sup> Für diesen Zustand sind keine gesicherten experimentellen Zuordnungen vorhanden. Für die RMS-Werte zwischen den theoretischen Methoden wurden alle 30 Frequenzen verglichen.

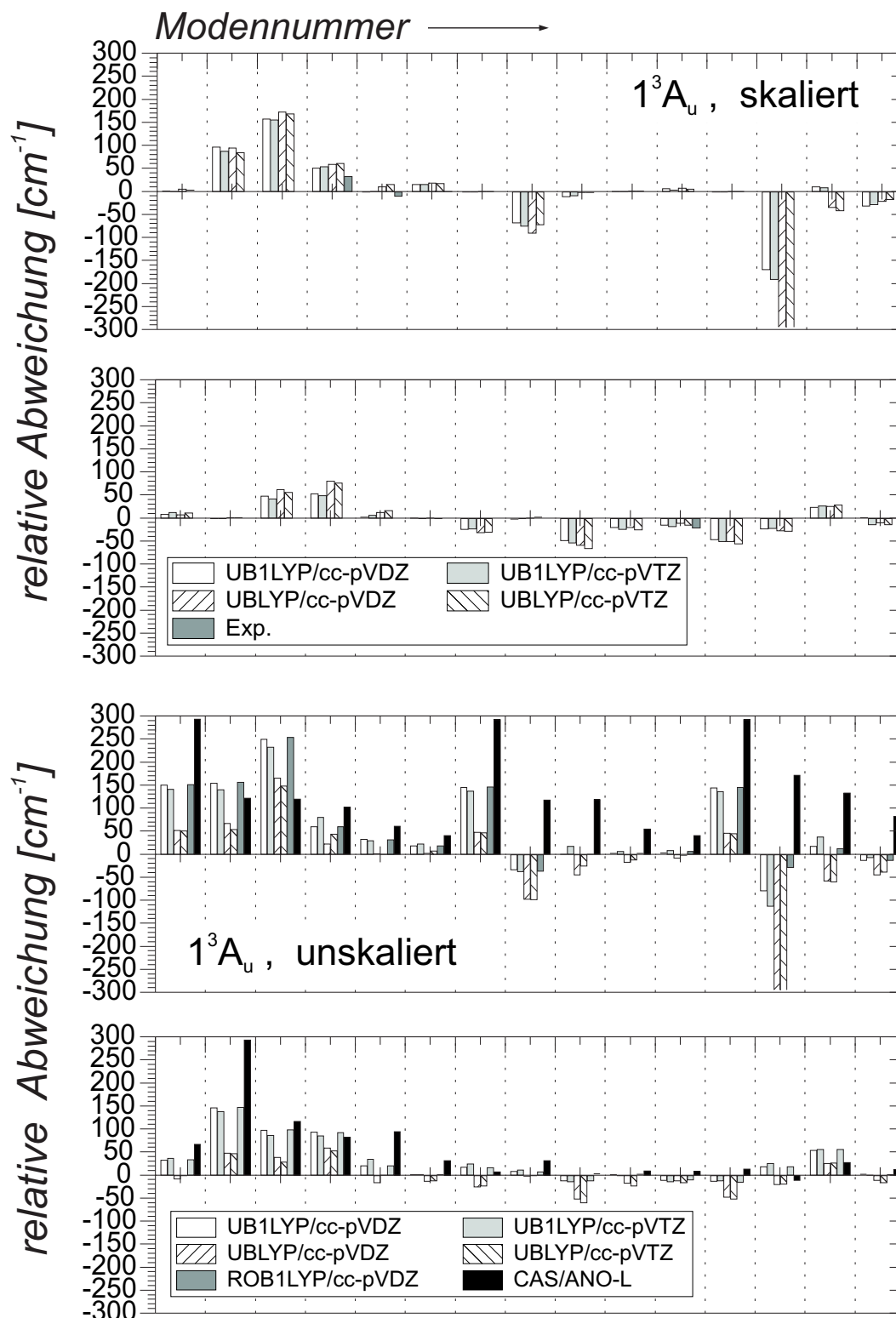


**Abb. D.1:** Vergleich theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^3B_{1g}$ -Zustands. Oben: Abweichung der skalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.

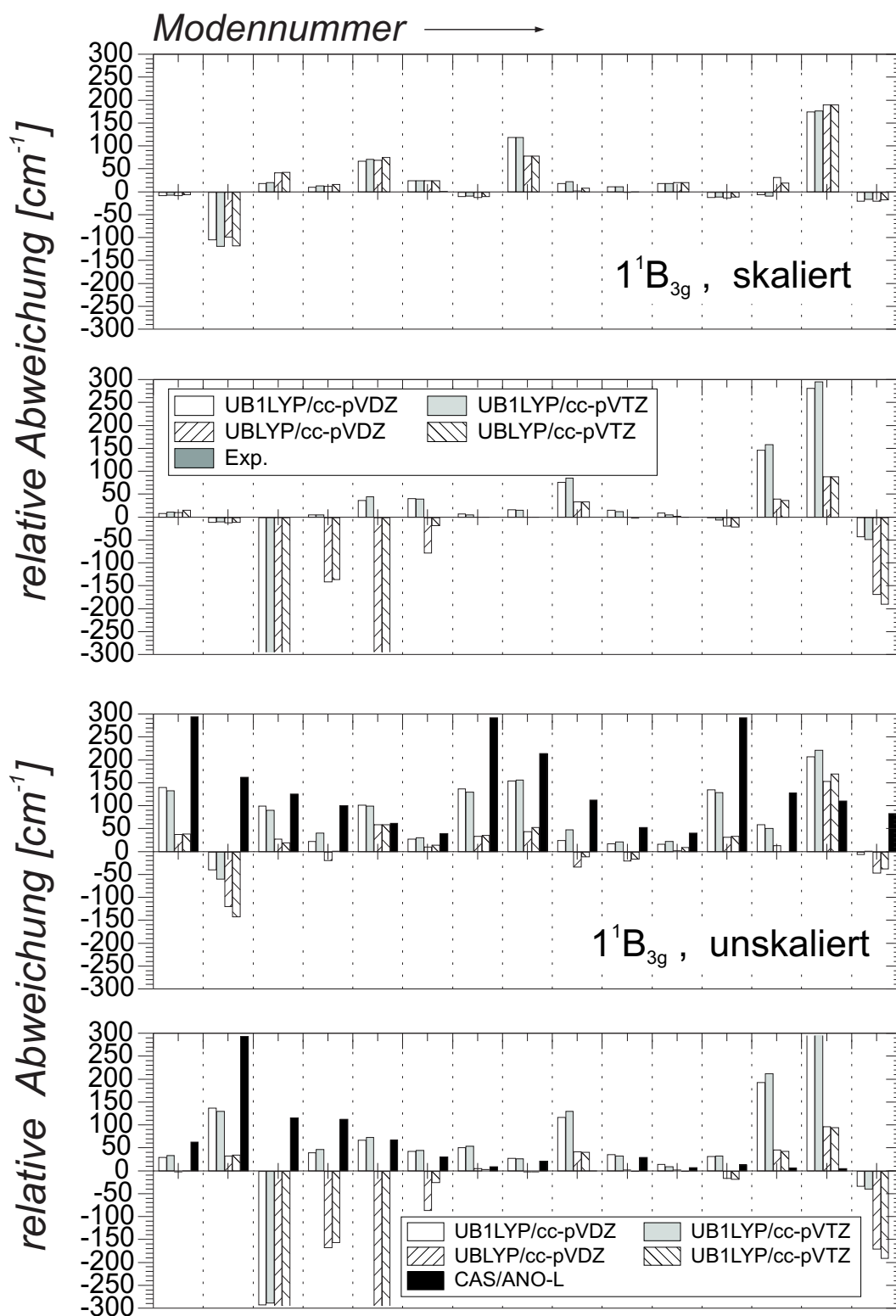


**Abb. D.2:** Vergleich experimenteller und theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^1A_u$ -Zustands. Oben: Abweichung der experimentellen und skalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.

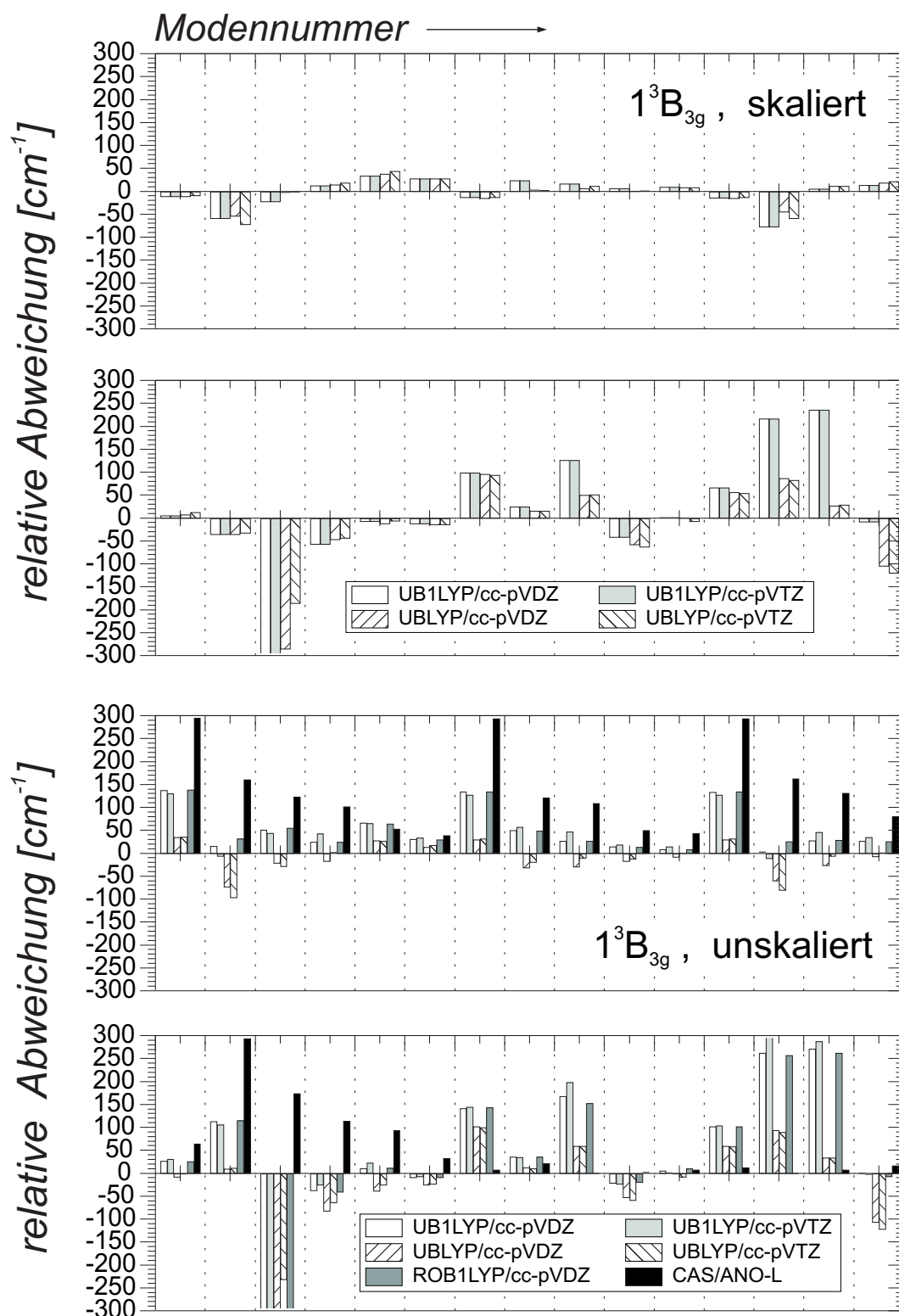




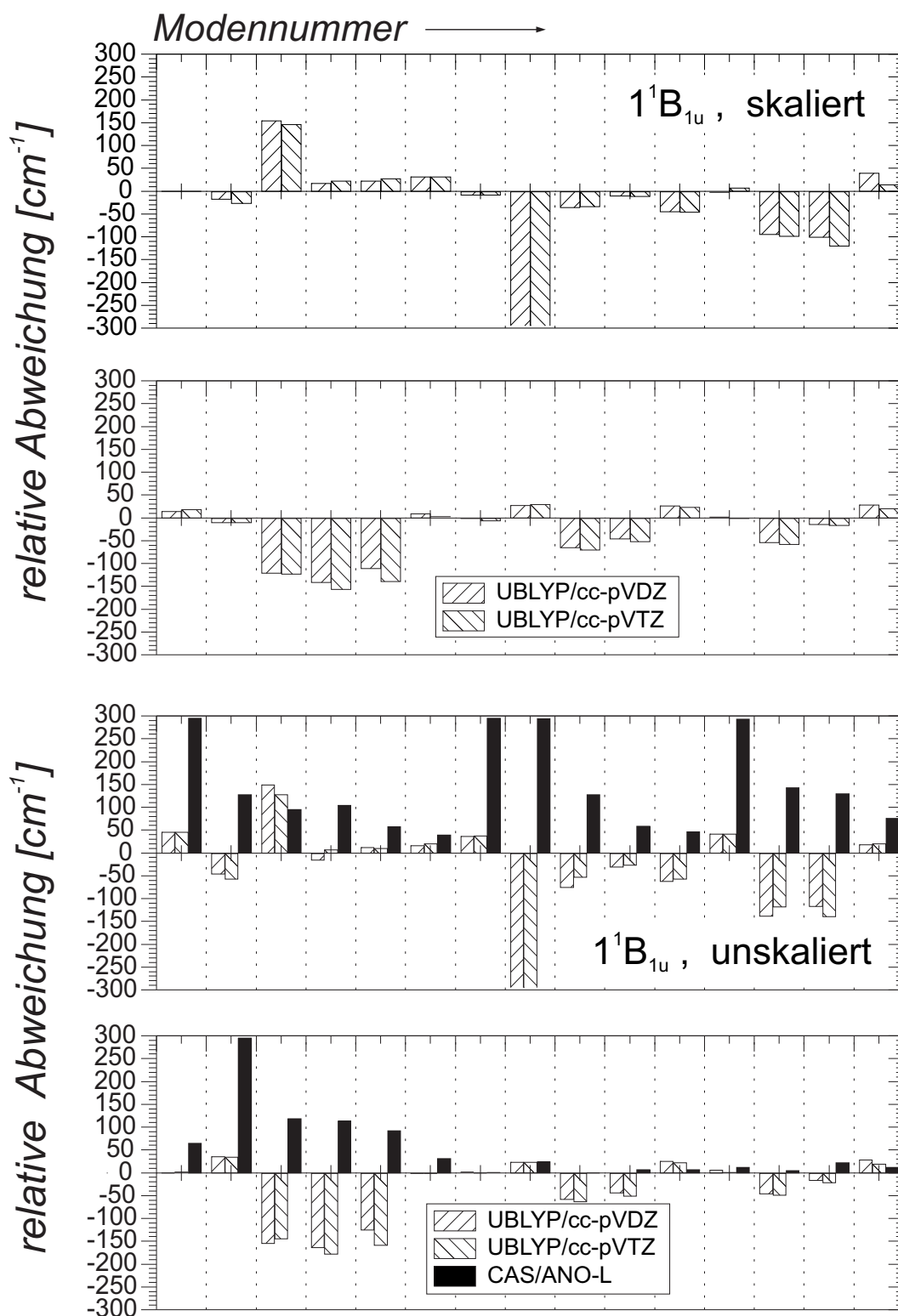
**Abb. D.3:** Vergleich experimenteller und theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^3A_u$ -Zustands. Oben: Abweichung der experimentellen und skalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



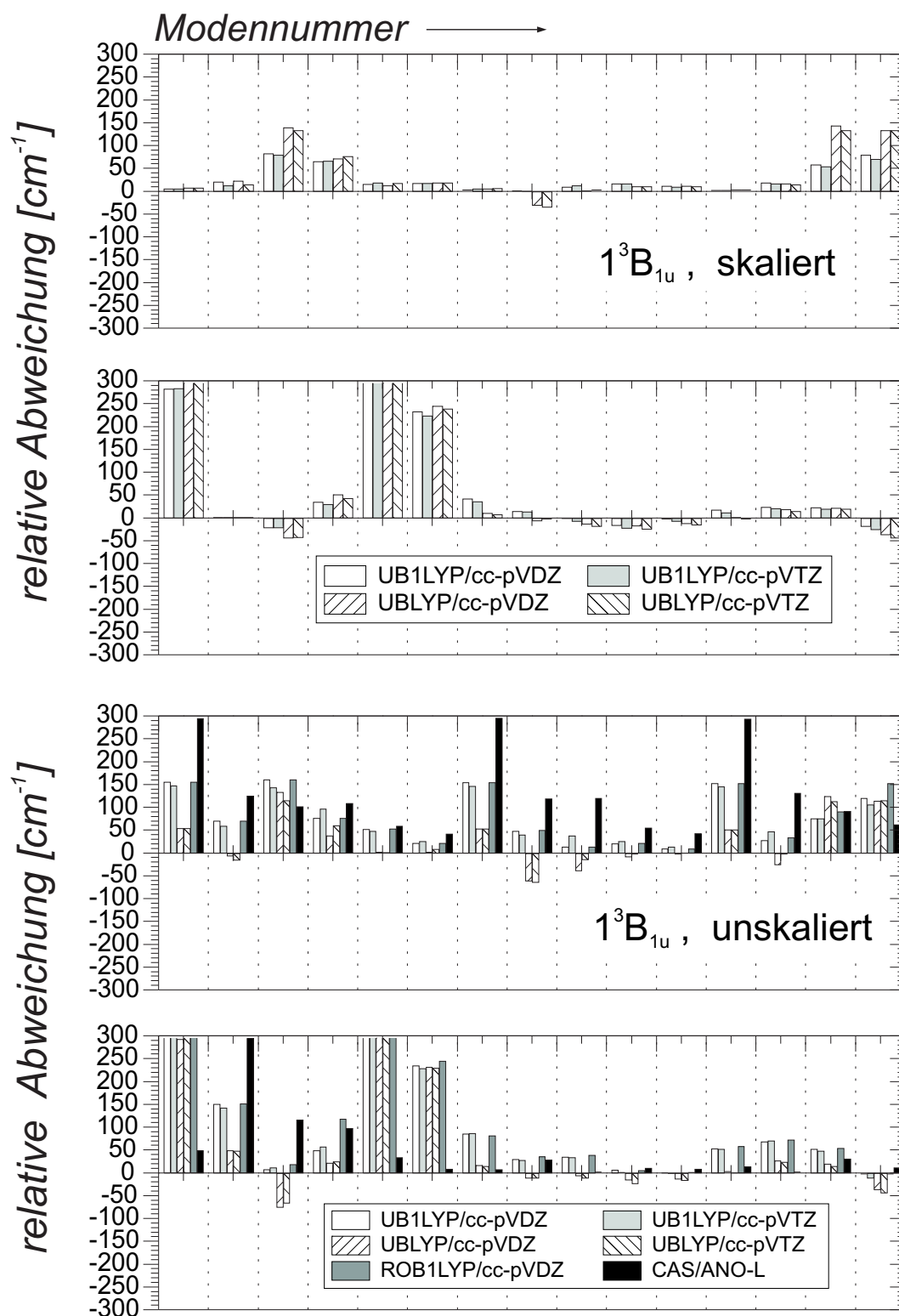
**Abb. D.4:** Vergleich experimenteller und theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^1B_{3g}$ -Zustands. Oben: Abweichung der experimentellen und skalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



**Abb. D.5:** Vergleich theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^3B_{3g}$ -Zustands. Oben: Abweichung der skalierten DFT-Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



**Abb. D.6:** Vergleich theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^1B_{1u}$ -Zustands. Oben: Abweichung der skalierten UBLYP-Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



**Abb. D.7:** Vergleich theoretischer Schwingungsfrequenzen des  $1^3B_{1u}$ -Zustands. Oben: Abweichung der skalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen. Unten: Abweichung der unskalierten theoretischen Frequenzen von skalierten CASSCF-Frequenzen.



## Anhang E

### Vibronisches “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrum in tabellarischer Form

In Abschnitt 5.3.5.7 wurden die Ergebnisse temperaturabhängiger vibronischer Rechnungen am  $1^1B_{3g}$ -Zustand in grafischer Form präsentiert, wobei nur die wichtigsten Banden diskutiert wurden. Um der Vollständigkeit genüge zu tun, werden die Ergebnisse für  $T=298.15$  K im Folgenden in tabellarischer Form präsentiert.

**Tab. E.1:** Vibronisches “ $1^1B_{3g}$ ”-Spektrum von PBQ bei 298.15 K. *Hot band*-Übergänge sind durch den Eintrag “*init:*” (für *initial state*) gekennzeichnet.

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
-878.37	0.00104	<i>init</i> : $6a_g^3 + 11a_1$	-874.12	0.00204	<i>init</i> : $6a_g^2$
-563.71	0.00360	<i>init</i> : $28b_{2g} + 11a_1$	-441.31	0.00772	<i>init</i> : $6a_g^2 + 11a_1$
-437.66	0.00129	<i>init</i> : $6a_g^2 + 29b_2$	-437.06	0.01024	<i>init</i> : $6a_g^1$
-425.30	0.00082	<i>init</i> : $6a_g^3 + 27b_2$	-152.63	0.00156	<i>init</i> : $6a_g^2 + 10a_1$
-130.90	0.00338	<i>init</i> : $28b_{2g} + 11a_1^2$	-130.23	0.00131	<i>init</i> : $2a_g^1 + 7a_1 + 11a_1$
-90.11	0.00194	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 11a_1$	-71.91	0.00313	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 30b_2$
-70.67	0.00192	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 11a_1 + 20b_1$	-64.32	0.00140	<i>init</i> : $6a_g^1 + 19b_1 + 20b_1$
-53.13	0.00359	<i>init</i> : $23a_u^1 + 14a_2$	-35.53	0.00294	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 18b_1$
-16.54	0.00098	<i>init</i> : $24b_{3u} + 11a_1^2$	-4.25	0.03679	<i>init</i> : $6a_g^1 + 11a_1$
-2.43	0.01417	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 20b_1$	-0.60	0.00174	<i>init</i> : $6a_g^1 + 29b_2$
0.00	0.01298	0 – 0	7.51	0.00158	<i>init</i> : $6a_g^3 + 27b_2 + 11a_1$
11.76	0.00667	<i>init</i> : $6a_g^2 + 27b_2$	34.00	0.00769	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 19b_1$
38.57	0.00143	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 28b_2 + 11a_1$	69.09	0.00169	<i>init</i> : $6a_g^1 + 18b_1 + 20b_1$
87.94	0.00504	<i>init</i> : $6a_g^1 + 11a_1 + 20b_1$	103.61	0.00084	<i>init</i> : $23a_u^1 + 29b_2$
116.86	0.00236	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 11a_1 + 14a_2$	133.45	0.00229	<i>init</i> : $6a_g^1 + 17b_1 + 20b_1$
152.61	0.00127	<i>init</i> : $8b_{3g}^1 + 7a_1 + 11a_1$	152.93	0.01867	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 28b_2 + 11a_1$
157.78	0.00967	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 10a_1 + 11a_1$	170.49	0.03948	<i>init</i> : $27b_{1g}^1 + 17b_1 + 11a_1$
174.46	0.00188	<i>init</i> : $6a_g^3 + 4a_1$	185.10	0.00112	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 14a_2$
186.26	0.00222	<i>init</i> : $30b_{2g} + 11a_1$	192.15	0.01501	<i>init</i> : $23a_u^1 + 11a_1 + 20b_1$
196.23	0.00107	<i>init</i> : $14b_{1u}^1 + 7a_1 + 11a_1$	206.82	0.00107	<i>init</i> : $8b_{3g}^1 + 6a_1 + 11a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)



$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
237.87	0.00549	<i>init</i> : $20b_{2u}^1 + 15b_1 + 11a_1$	241.31	0.01636	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 11a_1 + 30b_2$
246.87	0.00445	<i>init</i> : $6a_g^2 + 7a_1$	250.44	0.00102	<i>init</i> : $14b_{1u}^1 + 6a_1 + 11a_1$
257.45	0.00571	<i>init</i> : $6a_g^1 + 18b_1 + 19b_1$	272.14	0.00227	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 10a_1 + 11a_1$
273.60	0.02961	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 29b_2 + 11a_1$	275.47	0.03080	<i>init</i> : $6a_g^1 + 11a_1 + 14a_2$
280.18	0.00097	<i>init</i> : $6a_g^2 + 10a_1 + 11a_1$	284.43	0.00569	<i>init</i> : $6a_g + 10a_1$
299.94	0.00209	<i>init</i> : $15b_{1u}^1 + 16b_1 + 11a_1$	301.08	0.00615	<i>init</i> : $6a_g^2 + 6a_1$
301.91	0.00422	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 11a_1^3$	306.18	0.00100	<i>init</i> : $15b_{1u}^1 + 13a_2 + 11a_1$
322.17	0.00725	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 27b_2 + 11a_1$	340.22	0.00294	<i>init</i> : $6a_g^2 + 26b_2$
360.90	0.17979	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 11a_1 + 30b_2$	364.05	0.00101	<i>init</i> : $6a_g^1 + 16b_1$
364.18	0.00112	<i>init</i> : $6a_g^2 + 25b_2$	379.68	0.20757	<i>init</i> : $23a_u^1 + 11a_1 + 14a_2$
388.21	0.00421	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 17b_1 + 11a_1$	396.99	0.00926	<i>init</i> : $5a_g^1 + 10a_1 + 11a_1$
397.28	0.16998	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 11a_1 + 18b_1$	407.37	0.00725	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 10a_1 + 11a_1$
410.87	0.00567	<i>init</i> : $22a_u^1 + 8a_1 + 11a_1$	416.27	0.00123	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 11a_1^3$
430.38	0.81806	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 11a_1 + 20b_1$	432.21	0.08174	<i>init</i> : $6a_g^1 + 29b_2 + 11a_1$
432.81	0.09801	$11a_1$	436.35	0.00775	<i>init</i> : $15b_{1u}^1 + 12a_2 + 11a_1$
436.53	0.00170	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 27b_2 + 11a_1$	441.61	0.00126	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 10a_1 + 28b_2$
444.57	0.01305	<i>init</i> : $6a_g^2 + 27b_2 + 11a_1$	447.22	0.00311	<i>init</i> : $5a_g^1 + 9a_1 + 11a_1$
448.22	0.00186	<i>init</i> : $6a_g^2 + 27b_2 + 29b_2$	448.82	0.03230	<i>init</i> : $6a_g + 27b_2$
453.40	0.00357	<i>init</i> : $29b_{2g}^1 + 16b_1 + 11a_1$	455.22	0.00157	<i>init</i> : $6a_g^1 + 17b_1 + 18b_1$
457.60	0.01667	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 9a_1 + 11a_1$	459.17	0.00266	<i>init</i> : $27b_{1g}^1 + 10a_1 + 17b_1$
459.64	0.01947	<i>init</i> : $29b_{2g}^1 + 13a_2 + 11a_1$	466.81	0.44411	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 11a_1 + 19b_1$
480.83	0.00101	<i>init</i> : $23a_u^1 + 10a_1 + 20b_1$	507.80	0.00271	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 17b_1 + 11a_1$
529.99	0.00107	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 10a_1 + 30b_2$	536.42	0.04851	<i>init</i> : $23a_u^1 + 29b_2 + 11a_1$
551.33	0.00199	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 15b_1 + 11a_1$	561.38	0.00095	<i>init</i> : $5a_g^1 + 27b_2 + 11a_1$
562.28	0.00200	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 10a_1 + 29b_2$	564.15	0.00208	<i>init</i> : $6a_g^1 + 10a_1 + 14a_2$
564.56	0.00106	<i>init</i> : $22a_u^1 + 7a_1 + 11a_1$	607.27	0.00122	<i>init</i> : $6a_g^3 + 4a_1 + 11a_1$
611.52	0.01477	<i>init</i> : $6a_g^2 + 4a_1$	617.91	0.06445	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 11a_1 + 14a_2$
618.77	0.00082	<i>init</i> : $22a_u^1 + 6a_1 + 11a_1$	619.07	0.00209	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 11a_1^2$
619.82	0.00160	<i>init</i> : $15b_{1u}^1 + 7a_1 + 11a_1$	631.38	0.00806	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 10a_1 + 11a_1$
638.25	0.01597	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 16b_1 + 11a_1$	644.49	0.00253	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 13a_2 + 11a_1$
649.58	0.01221	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 10a_1 + 30b_2$	668.36	0.01403	<i>init</i> : $23a_u^1 + 10a_1 + 14a_2$
683.93	0.01479	<i>init</i> : $6a_g + 7a_1$	685.96	0.01149	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 10a_1 + 18b_1$
694.51	0.00091	$18b_1 + 19b_1$	696.62	0.00199	<i>init</i> : $6a_g^2 + 23b_2$
717.24	0.14122	<i>init</i> : $6a_g^1 + 10a_1 + 11a_1$	719.06	0.05529	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 10a_1 + 20b_1$
720.89	0.00590	<i>init</i> : $6a_g^1 + 10a_1 + 29b_2$	721.49	0.01589	$10a_1$
733.25	0.00116	<i>init</i> : $6a_g^2 + 27b_2 + 10a_1$	733.89	0.00309	<i>init</i> : $6a_g^2 + 6a_1 + 11a_1$
734.72	0.00392	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 11a_1^4$	735.90	0.00085	<i>init</i> : $5a_g^1 + 9a_1 + 10a_1$
738.14	0.01498	<i>init</i> : $6a_g^1 + 6a_1$	746.28	0.00131	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 9a_1 + 10a_1$
748.32	0.00192	<i>init</i> : $29b_{2g}^1 + 13a_2 + 10a_1$	750.97	0.00174	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 10a_1 + 11a_1$
755.49	0.03002	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 10a_1 + 19b_1$	767.47	0.00719	<i>init</i> : $6a_g^1 + 9a_1 + 11a_1$
769.29	0.00285	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 9a_1 + 20b_1$	773.03	0.00457	<i>init</i> : $6a_g^2 + 26b_2 + 11a_1$
774.65	0.00415	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 29b_2 + 11a_1$	774.66	0.01281	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 12a_2 + 11a_1$
776.12	0.00119	<i>init</i> : $6a_g^1 + 7a_1 + 20b_1$	777.28	0.01095	<i>init</i> : $6a_g + 26b_2$
795.77	0.00173	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 27b_2 + 11a_1$	796.49	0.01443	<i>init</i> : $5a_g^1 + 7a_1 + 11a_1$
796.86	0.03559	<i>init</i> : $6a_g^1 + 16b_1 + 11a_1$	796.99	0.00154	<i>init</i> : $6a_g^2 + 25b_2 + 11a_1$
801.24	0.00409	<i>init</i> : $6a_g + 25b_2$	803.10	0.00222	<i>init</i> : $6a_g^1 + 13a_2 + 11a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
805.72	0.00155	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 9a_1 + 19b_1$	806.87	0.00437	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 7a_1 + 11a_1$
812.87	0.00123	<i>init</i> : $6a_g^2 + 27b_2 + 16b_1$	813.16	0.00092	<i>init</i> : $27b_{1g}^1 + 7a_1 + 11a_1$
813.97	0.00311	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 27b_2 + 30b_2$	825.10	0.00328	<i>init</i> : $23a_u^1 + 10a_1 + 29b_2$
832.75	0.00363	<i>init</i> : $23a_u^1 + 27b_2 + 14a_2$	841.11	0.00397	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 7a_1 + 28b_2$
849.08	0.00114	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 11a_1^4$	850.35	0.00297	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 27b_2 + 18b_1$
850.70	0.00459	<i>init</i> : $5a_g^1 + 6a_1 + 11a_1$	858.67	0.00838	<i>init</i> : $27b_{1g}^1 + 7a_1 + 17b_1$
861.08	0.00154	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 6a_1 + 11a_1$	861.37	0.00089	<i>init</i> : $6a_g^1 + 11a_1^3$
865.62	0.18293	$11a_1^2$	869.27	0.00103	$29b_2 + 11a_1$
880.33	0.00319	<i>init</i> : $23a_u^1 + 7a_1 + 20b_1$	881.63	0.03639	<i>init</i> : $6a_g^1 + 27b_2 + 11a_1$
883.45	0.01432	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 27b_2 + 20b_1$	885.28	0.00133	<i>init</i> : $6a_g^1 + 27b_2 + 29b_2$
885.88	0.04352	$27b_2$	895.32	0.00134	<i>init</i> : $24b_{3u}^1 + 6a_1 + 28b_2$
901.07	0.00665	<i>init</i> : $23a_u^1 + 16b_1 + 11a_1$	906.22	0.00131	<i>init</i> : $6a_g^1 + 24b_2$
906.59	0.00436	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 10a_1 + 14a_2$	907.31	0.00409	<i>init</i> : $23a_u^1 + 13a_2 + 11a_1$
907.75	0.00569	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 10a_1 + 11a_1$	912.88	0.00284	<i>init</i> : $27b_{1g}^1 + 6a_1 + 17b_1$
919.88	0.00777	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 27b_2 + 19b_1$	926.05	0.00170	<i>init</i> : $20b_{2u}^1 + 7a_1 + 15b_1$
926.93	0.00157	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 16b_1 + 10a_1$	929.49	0.00337	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 7a_1 + 30b_2$
933.27	0.00440	<i>init</i> : $6a_g^1 + 12a_2 + 11a_1$	934.54	0.00108	<i>init</i> : $23a_u^1 + 6a_1 + 20b_1$
961.78	0.00630	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 7a_1 + 29b_2$	963.05	0.00323	<i>init</i> : $6a_g^1 + 8a_1 + 11a_1$
963.65	0.00654	<i>init</i> : $6a_g^1 + 7a_1 + 14a_2$	964.87	0.00103	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 8a_1 + 20b_1$
967.30	0.00119	$8a_1$	983.70	0.00114	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 6a_1 + 30b_2$
989.49	0.00083	<i>init</i> : $23a_u^1 + 27b_2 + 29b_2$	1010.35	0.00225	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 7a_1 + 27b_2$
1015.99	0.00213	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 6a_1 + 29b_2$	1017.86	0.00221	<i>init</i> : $6a_g^1 + 6a_1 + 14a_2$
1022.57	0.00082	<i>init</i> : $6a_g^2 + 6a_1 + 10a_1$	1030.88	0.02571	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 7a_1 + 11a_1$
1044.33	0.00999	<i>init</i> : $6a_g^2 + 4a_1 + 11a_1$	1047.98	0.00195	<i>init</i> : $6a_g^2 + 4a_1 + 29b_2$
1048.58	0.02508	<i>init</i> : $6a_g + 4a_1$	1049.08	0.03844	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 7a_1 + 30b_2$
1051.88	0.00260	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 11a_1^3$	1063.34	0.00126	<i>init</i> : $10b_{3g}^1 + 12a_2 + 10a_1$
1067.86	0.04417	<i>init</i> : $23a_u^1 + 7a_1 + 14a_2$	1070.98	0.00113	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 27b_2 + 14a_2$
1072.14	0.00426	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 27b_2 + 11a_1$	1076.39	0.00094	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 7a_1 + 17b_1$
1085.09	0.00980	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 6a_1 + 11a_1$	1085.17	0.00287	<i>init</i> : $5a_g^1 + 7a_1 + 10a_1$
1085.46	0.03617	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 7a_1 + 18b_1$	1085.54	0.00508	<i>init</i> : $6a_g^1 + 16b_1 + 10a_1$
1095.55	0.00276	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 7a_1 + 10a_1$	1099.05	0.00180	<i>init</i> : $22a_u^1 + 7a_1 + 8a_1$
1103.29	0.01302	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 6a_1 + 30b_2$	1116.74	0.44164	<i>init</i> : $6a_g^1 + 7a_1 + 11a_1$
1118.56	0.17408	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 7a_1 + 20b_1$	1120.39	0.01924	<i>init</i> : $6a_g^1 + 7a_1 + 29b_2$
1120.99	0.04483	$7a_1$	1122.07	0.01493	<i>init</i> : $23a_u^1 + 6a_1 + 14a_2$
1124.23	0.00092	<i>init</i> : $25b_{3u}^1 + 26b_2 + 11a_1$	1124.53	0.00240	<i>init</i> : $15b_{1u}^1 + 7a_1 + 12a_2$
1129.43	0.00232	<i>init</i> : $6a_g^2 + 23b_2 + 11a_1$	1132.75	0.00509	<i>init</i> : $6a_g^2 + 7a_1 + 27b_2$
1133.68	0.00620	<i>init</i> : $6a_g + 23b_2$	1135.40	0.00083	<i>init</i> : $5a_g^1 + 7a_1 + 9a_1$
1139.30	0.01340	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 16b_1 + 11a_1$	1139.38	0.00111	<i>init</i> : $5a_g^1 + 6a_1 + 10a_1$
1139.67	0.01223	<i>init</i> : $11b_{3g}^1 + 6a_1 + 18b_1$	1141.58	0.00111	<i>init</i> : $29b_{2g}^1 + 7a_1 + 16b_1$
1142.43	0.00172	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 26b_2 + 30b_2$	1145.78	0.00495	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 7a_1 + 9a_1$
1147.82	0.00607	<i>init</i> : $29b_{2g}^1 + 7a_1 + 13a_2$	1149.76	0.00086	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 6a_1 + 10a_1$
1150.47	0.00525	<i>init</i> : $21b_{2u}^1 + 7a_1 + 11a_1$	1154.30	0.04637	$10a_1 + 11a_1$
1154.99	0.09450	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 7a_1 + 19b_1$	1161.21	0.00194	<i>init</i> : $23a_u^1 + 26b_2 + 14a_2$
1167.53	0.00291	<i>init</i> : $28b_{2g}^1 + 11a_1^5$	1170.31	0.00321	<i>init</i> : $6a_g^1 + 27b_2 + 10a_1$
1170.95	0.15074	<i>init</i> : $6a_g^1 + 6a_1 + 11a_1$	1171.52	0.00202	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 4a_1 + 11a_1$
1172.77	0.05884	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 6a_1 + 20b_1$	1174.60	0.00717	<i>init</i> : $6a_g^1 + 6a_1 + 29b_2$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
1175.20	0.04660	$6a_1$	1178.81	0.00159	$init : 11b_{3g}^1 + 26b_2 + 18b_1$
1185.17	0.00089	$init : 23a_u^1 + 25b_2 + 14a_2$	1186.96	0.00412	$init : 6a_g^2 + 6a_1 + 27b_2$
1199.99	0.00175	$init : 16b_{1u}^1 + 6a_1 + 9a_1$	1202.03	0.00206	$init : 29b_{2g}^1 + 6a_1 + 13a_2$
1204.53	0.00183	$9a_1 + 11a_1$	1204.68	0.00199	$init : 21b_{2u}^1 + 6a_1 + 11a_1$
1209.20	0.03194	$init : 30b_{2g}^1 + 6a_1 + 19b_1$	1210.09	0.01943	$init : 6a_g^1 + 26b_2 + 11a_1$
1211.91	0.00765	$init : 26b_{3u}^1 + 26b_2 + 20b_1$	1214.34	0.01271	$26b_2$
1224.60	0.01033	$init : 23a_u^1 + 7a_1 + 29b_2$	1225.21	0.00138	$init : 6a_g^2 + 3a_1 + 11a_1$
1229.46	0.00345	$init : 6a_g + 3a_1$	1234.05	0.00894	$init : 6a_g^1 + 25b_2 + 11a_1$
1235.87	0.00352	$init : 26b_{3u}^1 + 25b_2 + 20b_1$	1238.30	0.00517	$25b_2$
1248.34	0.00415	$init : 30b_{2g}^1 + 26b_2 + 19b_1$	1272.30	0.00191	$init : 30b_{2g}^1 + 25b_2 + 19b_1$
1275.71	0.00296	$init : 26b_{3u}^1 + 12a_2 + 11a_1$	1278.81	0.00349	$init : 23a_u^1 + 6a_1 + 29b_2$
1281.89	0.00084	$init : 24b_{3u} + 11a_1^5$	1294.18	0.00083	$init : 6a_g + 11a_1^4$
1298.43	0.23002	$11a_1^3$	1305.73	0.00987	$29b_2^2 + 11a_1$
1306.09	0.01371	$init : 26b_{3u}^1 + 7a_1 + 14a_2$	1318.69	0.06496	$27b_2 + 11a_1$
1326.43	0.00495	$init : 10b_{3g}^1 + 7a_1 + 16b_1$	1333.01	0.00200	$init : 6a_g^2 + 4a_1 + 10a_1$
1339.03	0.00444	$init : 6a_g^1 + 24b_2 + 11a_1$	1340.85	0.00173	$init : 26b_{3u}^1 + 24b_2 + 20b_1$
1343.28	0.00186	$24b_2$	1349.66	0.00100	$init : 6a_g^3 + 4a_1 + 6a_1$
1360.30	0.00464	$init : 26b_{3u}^1 + 6a_1 + 14a_2$	1377.28	0.00094	$init : 30b_{2g}^1 + 24b_2 + 19b_1$
1380.64	0.00167	$init : 10b_{3g}^1 + 6a_1 + 16b_1$	1389.45	0.00291	$17b_1^2 + 11a_1$
1400.11	0.00270	$8a_1 + 11a_1$	1405.42	0.04249	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 10a_1$
1412.63	0.00101	$init : 6a_g^2 + 4a_1 + 16b_1$	1422.07	0.00213	$init : 6a_g^2 + 6a_1 + 7a_1$
1427.07	0.00112	$30b_3^3 + 11a_1$	1427.98	0.00132	$init : 26b_{3u}^1 + 16b_1 + 10a_1$
1442.98	0.00192	$10a_1^2$	1455.65	0.00295	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 9a_1$
1459.63	0.01641	$init : 6a_g^1 + 6a_1 + 10a_1$	1461.21	0.00178	$init : 6a_g^2 + 26b_2 + 7a_1$
1462.83	0.00088	$init : 26b_{3u}^1 + 7a_1 + 29b_2$	1462.84	0.00397	$init : 10b_{3g}^1 + 7a_1 + 12a_2$
1484.69	0.00242	$init : 30b_{2g} + 11a_1^4$	1485.04	0.02371	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 16b_1$
1485.64	0.07799	$4a_1$	1491.28	0.00159	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 13a_2$
1497.40	0.00591	$init : 6a_g^2 + 4a_1 + 27b_2$	1498.77	0.00172	$init : 6a_g^1 + 26b_2 + 10a_1$
1498.83	0.00110	$init : 21b_{2u}^1 + 23b_2 + 30b_2$	1515.42	0.00144	$init : 6a_g^2 + 26b_2 + 6a_1$
1517.05	0.00134	$init : 10b_{3g}^1 + 6a_1 + 12a_2$	1517.61	0.00125	$init : 23a_u^1 + 23b_2 + 14a_2$
1535.21	0.00103	$init : 11b_{3g}^1 + 23b_2 + 18b_1$	1538.88	0.00243	$init : 5a_g^1 + 6a_1 + 7a_1$
1539.25	0.01139	$init : 6a_g^1 + 6a_1 + 16b_1$	1549.26	0.00098	$init : 16b_{1u}^1 + 6a_1 + 7a_1$
1553.80	0.15830	$7a_1 + 11a_1$	1566.49	0.01264	$init : 6a_g^1 + 23b_2 + 11a_1$
1568.31	0.00494	$init : 26b_{3u}^1 + 23b_2 + 20b_1$	1569.81	0.01406	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 27b_2$
1570.74	0.00655	$23b_2$	1587.11	0.02695	$11a_1^2 + 10a_1$
1589.25	0.00206	$init : 23a_u^1 + 7a_1 + 16b_1$	1595.49	0.00127	$init : 23a_u^1 + 7a_1 + 13a_2$
1600.34	0.00179	$init : 28b_{2g} + 11a_1^6$	1604.74	0.00268	$init : 30b_{2g}^1 + 23b_2 + 19b_1$
1607.37	0.00578	$27b_2 + 10a_1$	1608.01	0.14944	$6a_1 + 11a_1$
1621.45	0.00299	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 12a_2$	1624.02	0.01137	$init : 6a_g^1 + 6a_1 + 27b_2$
1637.34	0.00308	$11a_1^2 + 9a_1$	1647.15	0.01994	$26b_2 + 11a_1$
1651.23	0.00151	$init : 6a_g^1 + 7a_1 + 8a_1$	1662.27	0.00725	$init : 6a_g^1 + 3a_1 + 11a_1$
1664.09	0.00315	$init : 26b_{3u}^1 + 3a_1 + 20b_1$	1666.52	0.00442	$3a_1$
1671.11	0.00905	$25b_2 + 11a_1$	1675.66	0.00149	$init : 6a_g^1 + 6a_1 + 12a_2$
1678.28	0.00182	$init : 6a_g^2 + 3a_1 + 27b_2$	1700.52	0.00171	$init : 30b_{2g}^1 + 3a_1 + 19b_1$
1705.44	0.00089	$init : 6a_g^1 + 6a_1 + 8a_1$	1731.24	0.21441	$11a_1^4$
1732.51	0.00582	$init : 6a_g^2 + 4a_1 + 7a_1$	1734.89	0.00097	$11a_1^3 + 29b_2$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
1742.19	0.01258	$29b_2^3 + 11a_1$	1751.50	0.00202	$11a_1^2 + 27b_2$
1758.49	0.00108	$30b_2^4 + 11a_1$	1760.32	0.00132	<i>init</i> : $30b_{2g}^1 + 7a_1 + 27b_2$
1770.07	0.00350	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 10a_1$	1776.09	0.00260	$24b_2 + 11a_1$
1786.72	0.00820	<i>init</i> : $6a_g^2 + 4a_1 + 6a_1$	1804.92	0.00127	<i>init</i> : $6a_g^2 + 7a_1^2$
1817.61	0.00091	<i>init</i> : $6a_g^3 + 23b_2 + 7a_1$	1825.86	0.00207	<i>init</i> : $6a_g^2 + 4a_1 + 26b_2$
1827.48	0.00415	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 7a_1 + 16b_1$	1842.48	0.01794	$7a_1 + 10a_1$
1849.69	0.00516	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 16b_1$	1855.17	0.00109	<i>init</i> : $6a_g^1 + 23b_2 + 10a_1$
1859.13	0.09471	<i>init</i> : $6a_g^2 + 6a_1 + 7a_1$	1859.70	0.00085	<i>init</i> : $16b_{1u}^1 + 4a_1 + 7a_1$
1875.79	0.01654	$10a_1^2 + 11a_1$	1881.69	0.00140	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 6a_1 + 16b_1$
1892.71	0.00090	$7a_1 + 9a_1$	1896.69	0.01477	$6a_1 + 10a_1$
1898.27	0.00587	<i>init</i> : $6a_g^1 + 26b_2 + 7a_1$	1913.34	0.00437	<i>init</i> : $6a_g + 6a_1^2$
1917.50	0.00179	<i>init</i> : $30b_{2g} + 11a_1^5$	1918.45	0.24891	$4a_1 + 11a_1$
1922.23	0.00313	<i>init</i> : $6a_g^1 + 25b_2 + 7a_1$	1934.46	0.02787	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 27b_2$
1935.83	0.00177	$26b_2 + 10a_1$	1952.48	0.00475	<i>init</i> : $6a_g^1 + 26b_2 + 6a_1$
1963.89	0.00092	<i>init</i> : $26b_{3u}^1 + 7a_1 + 12a_2$	1976.44	0.00253	<i>init</i> : $6a_g^1 + 25b_2 + 6a_1$
1986.61	0.16722	$11a_1^2 + 7a_1$	1993.91	0.00157	$29b_2^2 + 7a_1$
2003.55	0.01119	$23b_2 + 11a_1$	2006.87	0.02532	$7a_1 + 27b_2$
2019.92	0.03290	$11a_1^3 + 10a_1$	2027.21	0.00120	<i>init</i> : $6a_g^1 + 24b_2 + 7a_1$
2030.57	0.00108	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 16b_1$	2033.15	0.00094	<i>init</i> : $28b_{2g} + 11a_1^7$
2040.82	0.07910	$11a_1^2 + 6a_1$	2047.51	0.00157	$13a_2^2 + 11a_1$
2048.12	0.00082	$29b_2^2 + 6a_1$	2061.08	0.02049	$6a_1 + 27b_2$
2070.15	0.00364	$11a_1^3 + 9a_1$	2079.96	0.00301	$11a_1^2 + 26b_2$
2081.42	0.00097	<i>init</i> : $6a_g^1 + 24b_2 + 6a_1$	2088.29	0.00122	$7a_1 + 8a_1$
2099.33	0.02420	$3a_1 + 11a_1$	2115.34	0.00980	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 27b_2$
2134.84	0.00084	<i>init</i> : $6a_g^1 + 5a_1 + 6a_1$	2142.50	0.00098	$6a_1 + 8a_1$
2164.05	0.15921	$11a_1^5$	2167.70	0.00090	$11a_1^4 + 29b_2$
2169.57	0.00966	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 7a_1$	2178.65	0.01163	$29b_2^4 + 11a_1$
2182.26	0.00105	<i>init</i> : $6a_g^2 + 23b_2 + 4a_1$	2184.31	0.00252	$11a_1^3 + 27b_2$
2204.57	0.36102	$27b_2^2 + 11a_1$	2207.13	0.02655	$4a_1 + 10a_1$
2208.90	0.00127	$11a_1^2 + 24b_2$	2223.78	0.02140	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 6a_1$
2241.98	0.03472	$7a_1^2$	2254.67	0.00393	<i>init</i> : $6a_g^1 + 23b_2 + 7a_1$
2257.36	0.00142	$4a_1 + 9a_1$	2262.32	0.00487	$11a_1^2 + 5a_1$
2262.92	0.00778	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 26b_2$	2286.88	0.00346	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 25b_2$
2292.23	0.00100	$23b_2 + 10a_1$	2296.19	0.06461	$6a_1 + 7a_1$
2307.85	0.00208	$12a_2^2 + 11a_1$	2308.88	0.00318	<i>init</i> : $6a_g^1 + 23b_2 + 6a_1$
2335.33	0.00777	$26b_2 + 7a_1$	2350.31	0.00110	<i>init</i> : $30b_{2g} + 11a_1^6$
2350.40	0.02667	$6a_1^2$	2350.45	0.00109	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 7a_1$
2351.26	0.05006	$11a_1^2 + 4a_1$	2358.56	0.00202	$29b_2^2 + 4a_1$
2359.29	0.00353	$25b_2 + 7a_1$	2367.41	0.00659	$8a_1^2 + 11a_1$
2371.52	0.02942	$4a_1 + 27b_2$	2388.01	0.00336	$3a_1 + 10a_1$
2389.54	0.00629	$26b_2 + 6a_1$	2391.86	0.00127	<i>init</i> : $6a_g^1 + 4a_1 + 24b_2$
2404.66	0.00150	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 6a_1$	2413.50	0.00285	$25b_2 + 6a_1$
2419.42	0.21927	$11a_1^3 + 7a_1$	2436.36	0.00144	$11a_1^2 + 23b_2$
2443.80	0.00274	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 26b_2$	2452.73	0.02936	$11a_1^4 + 10a_1$
2452.94	0.00144	$4a_1 + 8a_1$	2464.27	0.00102	$24b_2 + 7a_1$
2467.76	0.00101	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 25b_2$	2473.63	0.09324	$11a_1^3 + 6a_1$
2493.25	0.00162	$27b_2^2 + 10a_1$	2502.96	0.00317	$11a_1^4 + 9a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
2512.77	0.00376	$11a_1^3 + 26b_2$	2518.48	0.00082	$24b_2 + 6a_1$
2532.14	0.12982	$11a_1^2 + 3a_1$	2534.22	0.02223	<i>init</i> : $6a_g + 4a_1^2$
2552.40	0.00908	$3a_1 + 27b_2$	2563.97	0.00449	$10a_1^2 + 7a_1$
2596.86	0.09808	$11a_1^6$	2597.28	0.02884	$10a_1^3 + 11a_1$
2606.63	0.10671	$4a_1 + 7a_1$	2615.11	0.00862	$29b_2^5 + 11a_1$
2617.12	0.00235	$11a_1^4 + 27b_2$	2618.18	0.00112	$10a_1^2 + 6a_1$
2619.32	0.00434	<i>init</i> : $6a_g^1 + 23b_2 + 4a_1$	2641.71	0.00158	$11a_1^3 + 24b_2$
2657.64	0.00139	$27b_2^3$	2660.84	0.09881	$4a_1 + 6a_1$
2674.79	0.01927	$7a_1^2 + 11a_1$	2691.73	0.00436	$23b_2 + 7a_1$
2695.13	0.00569	$11a_1^3 + 5a_1$	2699.98	0.00903	$4a_1 + 26b_2$
2715.10	0.00879	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 4a_1$	2723.94	0.00410	$4a_1 + 25b_2$
2745.94	0.00353	$23b_2 + 6a_1$	2783.21	0.16643	$6a_1^2 + 11a_1$
2784.07	0.05901	$11a_1^3 + 4a_1$	2787.51	0.01139	$3a_1 + 7a_1$
2795.02	0.00116	$29b_2^3 + 4a_1$	2800.20	0.00134	<i>init</i> : $6a_g^1 + 3a_1 + 23b_2$
2828.92	0.00118	$4a_1 + 24b_2$	2841.72	0.01166	$3a_1 + 6a_1$
2852.23	0.19015	$11a_1^4 + 7a_1$	2854.86	0.00191	$13a_1^3 + 11a_1$
2861.49	0.12595	$26b_2^2 + 11a_1$	2869.17	0.00180	$11a_1^3 + 23b_2$
2880.86	0.00279	$3a_1 + 26b_2$	2885.54	0.02084	$11a_1^5 + 10a_1$
2892.75	0.05528	$27b_2^2 + 7a_1$	2895.98	0.00150	<i>init</i> : $6a_g + 3a_1^2$
2904.82	0.00126	$3a_1 + 25b_2$	2906.44	0.08311	$11a_1^4 + 6a_1$
2909.41	0.04236	$25b_2^2 + 11a_1$	2925.91	0.00095	<i>init</i> : $6a_g + 7a_1^3$
2928.62	0.00386	$10a_1^2 + 4a_1$	2935.77	0.00221	$11a_1^5 + 9a_1$
2945.58	0.00350	$11a_1^4 + 26b_2$	2946.96	0.03034	$27b_2^2 + 6a_1$
2963.47	0.00287	$7a_1^2 + 10a_1$	2964.95	0.16085	$11a_1^3 + 3a_1$
2971.28	0.07948	$4a_1^2$	3029.67	0.05157	$11a_1^7$
3049.93	0.00174	$11a_1^5 + 27b_2$	3051.57	0.00530	$29b_2^6 + 11a_1$
3055.59	0.00122	$8a_1^2 + 7a_1$	3056.38	0.00507	$23b_2 + 4a_1$
3074.52	0.00147	$11a_1^4 + 24b_2$	3088.54	0.00223	<i>init</i> : $6a_g + 6a_1^3$
3090.45	0.45637	$27b_2^3 + 11a_1$	3109.50	0.00116	$10a_1^2 + 3a_1$
3119.37	0.02257	$24b_2^2 + 11a_1$	3127.94	0.00496	$11a_1^4 + 5a_1$
3152.16	0.02002	$3a_1 + 4a_1$	3216.88	0.05247	$11a_1^4 + 4a_1$
3226.21	0.00527	$5a_1^2 + 11a_1$	3237.26	0.00156	$3a_1 + 23b_2$
3245.37	0.00259	$12a_1^3 + 11a_1$	3257.40	0.07344	$27b_2^2 + 4a_1$
3285.04	0.14173	$11a_1^5 + 7a_1$	3285.46	0.00131	$10a_1^3 + 7a_1$
3301.98	0.00167	$11a_1^4 + 23b_2$	3318.35	0.01228	$11a_1^6 + 10a_1$
3318.77	0.02799	$10a_1^4 + 11a_1$	3334.71	0.00894	$8a_1^3 + 11a_1$
3339.25	0.05944	$11a_1^5 + 6a_1$	3362.97	0.02162	$7a_1^3$
3368.58	0.00127	$11a_1^6 + 9a_1$	3378.39	0.00259	$11a_1^5 + 26b_2$
3397.76	0.14364	$11a_1^4 + 3a_1$	3404.09	0.41570	$4a_1^2 + 11a_1$
3417.18	0.00245	$7a_1^2 + 6a_1$	3420.24	0.00139	$8a_1^2 + 4a_1$
3438.28	0.00723	$27b_2^2 + 3a_1$	3462.48	0.02362	$11a_1^8$
3471.39	0.00181	$6a_1^2 + 7a_1$	3482.74	0.00107	$11a_1^6 + 27b_2$
3488.03	0.00278	$29b_2^7 + 11a_1$	3490.41	0.00095	$2a_1 + 11a_1$
3507.33	0.00109	$11a_1^5 + 24b_2$	3525.60	0.01383	$6a_1^3$
3549.67	0.01926	$26b_2^2 + 7a_1$	3560.75	0.00343	$11a_1^5 + 5a_1$
3574.29	0.06423	$23b_2^2 + 11a_1$	3597.59	0.00648	$25b_2^2 + 7a_1$
3603.88	0.01057	$26b_2^2 + 6a_1$	3649.69	0.03743	$11a_1^5 + 4a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)

$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
3650.11	0.00195	$10a_1^3 + 4a_1$	3651.80	0.00355	$25b_2^2 + 6a_1$
3662.21	0.00178	$13a_2^4 + 11a_1$	3717.85	0.08349	$11a_1^6 + 7a_1$
3734.79	0.00124	$11a_1^5 + 23b_2$	3751.16	0.00617	$11a_1^7 + 10a_1$
3765.85	0.11551	$3a_1^2 + 11a_1$	3772.06	0.03540	$11a_1^6 + 6a_1$
3778.63	0.02826	$27b_2^3 + 7a_1$	3795.78	0.09772	$7a_1^3 + 11a_1$
3807.55	0.00345	$24b_2^2 + 7a_1$	3811.20	0.00159	$11a_1^6 + 26b_2$
3830.57	0.10348	$11a_1^5 + 3a_1$	3832.84	0.00861	$27b_2^3 + 6a_1$
3836.04	0.01622	$6a_1^2 + 4a_1$	3861.76	0.00189	$24b_2^2 + 6a_1$
3895.29	0.00957	$11a_1^9$	3908.50	0.02168	$7a_1^2 + 3a_1$
3914.32	0.02566	$26b_2^2 + 4a_1$	3924.49	0.00127	$29b_2^8 + 11a_1$
3958.41	0.13334	$6a_1^3 + 11a_1$	3962.24	0.00863	$25b_2^2 + 4a_1$
3976.33	0.41732	$27b_2^4 + 11a_1$	3993.56	0.00197	$11a_1^6 + 5a_1$
4016.92	0.00124	$6a_1^2 + 3a_1$	4019.86	0.01974	$init : 6a_g + 4a_1^3$
4040.26	0.01968	$10a_1^5 + 11a_1$	4075.83	0.15784	$26b_2^3 + 11a_1$
4082.50	0.02225	$11a_1^6 + 4a_1$	4084.46	0.00089	$7a_1^3 + 10a_1$
4092.27	0.01945	$4a_1^2 + 7a_1$	4095.20	0.00246	$26b_2^2 + 3a_1$
4143.12	0.00083	$25b_2^2 + 3a_1$	4143.28	0.04247	$27b_2^3 + 4a_1$
4146.48	0.02378	$4a_1^2 + 6a_1$	4147.71	0.05284	$25b_2^3 + 11a_1$
4150.66	0.04327	$11a_1^7 + 7a_1$	4172.20	0.00460	$24b_2^2 + 4a_1$
4182.89	0.00241	$12a_2^4 + 11a_1$	4183.97	0.00270	$11a_1^8 + 10a_1$
4204.87	0.01802	$11a_1^7 + 6a_1$	4244.01	0.00084	$11a_1^7 + 26b_2$
4262.47	0.00984	$23b_2^2 + 7a_1$	4263.38	0.06152	$11a_1^6 + 3a_1$
4279.04	0.00104	$5a_1^2 + 4a_1$	4302.01	0.00829	$8a_1^4 + 11a_1$
4316.68	0.00540	$23b_2^2 + 6a_1$	4324.16	0.00138	$27b_2^3 + 3a_1$
4328.10	0.00348	$11a_1^{10}$	4371.60	0.00082	$10a_1^4 + 4a_1$
4387.54	0.00082	$8a_1^3 + 4a_1$	4426.37	0.00096	$11a_1^7 + 5a_1$
4456.92	0.08261	$4a_1^3$	4462.65	0.02828	$24b_2^3 + 11a_1$
4469.56	0.00132	$13a_2^5 + 11a_1$	4483.96	0.00909	$7a_1^4$
4508.24	0.01362	$3a_1^2 + 6a_1$	4515.31	0.01133	$11a_1^7 + 4a_1$
4538.17	0.00567	$7a_1^3 + 6a_1$	4583.47	0.01915	$11a_1^8 + 7a_1$
4616.78	0.00104	$11a_1^9 + 10a_1$	4622.91	0.00641	$5a_1^3 + 11a_1$
4627.12	0.01307	$23b_2^2 + 4a_1$	4637.68	0.00799	$11a_1^8 + 6a_1$
4646.59	0.01109	$6a_1^3 + 7a_1$	4664.51	0.00999	$27b_2^4 + 7a_1$
4696.19	0.03126	$11a_1^7 + 3a_1$	4700.80	0.00315	$6a_1^4$
4718.72	0.00115	$27b_2^4 + 6a_1$	4761.75	0.01199	$10a_1^6 + 11a_1$
4764.01	0.00960	$26b_2^2 + 7a_1$	4808.00	0.00128	$23b_2^2 + 3a_1$
4818.22	0.00287	$26b_2^2 + 6a_1$	4818.68	0.02061	$3a_1^2 + 4a_1$
4835.89	0.00319	$25b_2^2 + 7a_1$	4848.61	0.00605	$7a_1^3 + 4a_1$
4862.21	0.30826	$27b_2^2 + 11a_1$	4889.73	0.43632	$4a_1^3 + 11a_1$
4890.10	0.00095	$25b_2^2 + 6a_1$	4948.12	0.00503	$11a_1^8 + 4a_1$
5011.24	0.00827	$6a_1^3 + 4a_1$	5016.28	0.00759	$11a_1^9 + 7a_1$
5029.16	0.01688	$27b_2^4 + 4a_1$	5029.49	0.00951	$7a_1^3 + 3a_1$
5070.49	0.00313	$11a_1^9 + 6a_1$	5120.41	0.00178	$12a_2^5 + 11a_1$
5128.66	0.01448	$26b_2^2 + 4a_1$	5129.00	0.01382	$11a_1^8 + 3a_1$
5133.61	0.09548	$6a_1^4 + 11a_1$	5145.03	0.07883	$23b_2^3 + 11a_1$
5150.83	0.00172	$24b_2^3 + 7a_1$	5192.12	0.00290	$6a_1^3 + 3a_1$
5200.54	0.00482	$25b_2^3 + 4a_1$	5269.31	0.00616	$8a_1^2 + 11a_1$
5290.17	0.14601	$26b_2^4 + 11a_1$	5380.93	0.00198	$11a_1^9 + 4a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)



$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
5386.01	0.04911	$25b_2^4 + 11a_1$	5432.37	0.02842	$3a_1^3 + 11a_1$
5449.09	0.00268	$11a_1^{10} + 7a_1$	5483.24	0.00623	$10a_1^7 + 11a_1$
5503.30	0.00110	$11a_1^{10} + 6a_1$	5505.50	0.01195	<i>init</i> : $6a_g + 4a_1^4$
5515.48	0.00260	$24b_2^3 + 4a_1$	5550.39	0.00289	$27b_2^5 + 7a_1$
5561.81	0.00541	$11a_1^9 + 3a_1$	5577.91	0.03272	$4a_1^3 + 7a_1$
5604.95	0.00303	$7a_1^5$	5632.12	0.00629	$4a_1^3 + 6a_1$
5748.09	0.19024	$27b_2^6 + 11a_1$	5805.93	0.02616	$24b_2^4 + 11a_1$
5821.79	0.00129	$6a_1^4 + 7a_1$	5833.21	0.00466	$23b_2^3 + 7a_1$
5887.42	0.00135	$23b_2^3 + 6a_1$	5915.04	0.00542	$27b_2^5 + 4a_1$
5942.56	0.04669	$4a_1^4$	5978.35	0.00349	$26b_2^4 + 7a_1$
5994.62	0.00189	$11a_1^{10} + 3a_1$	6019.61	0.00582	$5a_1^4 + 11a_1$
6037.76	0.02769	$7a_1^5 + 11a_1$	6057.93	0.00110	$12a_2^6 + 11a_1$
6074.19	0.00117	$25b_2^4 + 7a_1$	6123.44	0.00926	$4a_1^3 + 3a_1$
6150.48	0.00325	$7a_1^4 + 3a_1$	6186.44	0.00327	$6a_1^4 + 4a_1$
6197.86	0.00706	$23b_2^3 + 4a_1$	6204.73	0.00281	$10a_1^8 + 11a_1$
6236.61	0.00379	$8a_1^6 + 11a_1$	6308.81	0.06217	$6a_1^5 + 11a_1$
6343.00	0.00591	$26b_2^4 + 4a_1$	6375.37	0.35821	$4a_1^4 + 11a_1$
6438.84	0.00199	$25b_2^4 + 4a_1$	6485.20	0.00238	$3a_1^3 + 4a_1$
6504.51	0.10820	$26b_2^5 + 11a_1$	6548.01	0.00158	$2a_1^2 + 11a_1$
6624.31	0.03640	$25b_2^5 + 11a_1$	6633.97	0.09994	$27b_2^7 + 11a_1$
6715.77	0.07433	$23b_2^4 + 11a_1$	6725.94	0.00084	$7a_1^6$
6800.92	0.00149	$27b_2^6 + 4a_1$	6858.76	0.00106	$24b_2^4 + 4a_1$
6926.22	0.00112	$10a_1^9 + 11a_1$	6991.14	0.00540	<i>init</i> : $6a_g + 4a_1^5$
7063.55	0.00333	$4a_1^4 + 7a_1$	7098.89	0.05573	$3a_1^4 + 11a_1$
7117.76	0.00090	$4a_1^4 + 6a_1$	7149.21	0.01939	$24b_2^5 + 11a_1$
7158.75	0.00336	$7a_1^6 + 11a_1$	7192.69	0.00103	$26b_2^5 + 7a_1$
7203.91	0.00199	$8a_1^7 + 11a_1$	7271.47	0.00091	$7a_1^5 + 3a_1$
7361.64	0.00107	$6a_1^5 + 4a_1$	7403.95	0.00178	$23b_2^4 + 7a_1$
7416.31	0.00431	$5a_1^5 + 11a_1$	7428.20	0.02006	$4a_1^5$
7484.01	0.03613	$6a_1^6 + 11a_1$	7519.85	0.04565	$27b_2^8 + 11a_1$
7557.34	0.00193	$26b_2^5 + 4a_1$	7609.08	0.00096	$4a_1^4 + 3a_1$
7718.85	0.06656	$26b_2^6 + 11a_1$	7768.60	0.00301	$23b_2^4 + 4a_1$
7861.01	0.24247	$4a_1^5 + 11a_1$	7862.61	0.02239	$25b_2^6 + 11a_1$
8151.72	0.00276	$3a_1^4 + 4a_1$	8171.21	0.00091	$8a_1^8 + 11a_1$
8279.74	0.00546	$7a_1^7 + 11a_1$	8286.51	0.05504	$23b_2^5 + 11a_1$
8405.73	0.01847	$27b_2^9 + 11a_1$	8476.78	0.00193	<i>init</i> : $6a_g + 4a_1^6$
8492.49	0.01192	$24b_2^6 + 11a_1$	8549.19	0.00356	$4a_1^5 + 7a_1$
8659.21	0.01845	$6a_1^7 + 11a_1$	8765.41	0.03177	$3a_1^5 + 11a_1$
8813.01	0.00264	$5a_1^6 + 11a_1$	8913.84	0.00689	$4a_1^6$
8933.19	0.03493	$26b_2^7 + 11a_1$	9100.91	0.01175	$25b_2^7 + 11a_1$
9291.61	0.00670	$27b_2^{10} + 11a_1$	9339.34	0.00098	$23b_2^5 + 4a_1$
9346.65	0.13957	$4a_1^6 + 11a_1$	9400.73	0.00130	$7a_1^8 + 11a_1$
9605.61	0.00189	$2a_1^3 + 11a_1$	9834.41	0.00827	$6a_1^8 + 11a_1$
9835.77	0.00626	$24b_2^7 + 11a_1$	9857.25	0.03388	$23b_2^6 + 11a_1$
10147.53	0.01597	$26b_2^8 + 11a_1$	10209.71	0.00138	$5a_1^7 + 11a_1$
10339.21	0.00537	$25b_2^8 + 11a_1$	10399.48	0.00196	$4a_1^7$
10431.93	0.02126	$3a_1^6 + 11a_1$	10832.29	0.06975	$4a_1^7 + 11a_1$

(Fortsetzung auf nächster Seite)



$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang	$\hat{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Oszillatorst. $f \cdot 10^5$	Übergang
11009.61	0.00328	$6a_1^9 + 11a_1$	11179.05	0.00286	$24b_2^8 + 11a_1$
11361.87	0.00646	$26b_2^9 + 11a_1$	11427.99	0.01778	$23b_2^7 + 11a_1$
11577.51	0.00217	$25b_2^9 + 11a_1$	12098.45	0.01063	$3a_1^7 + 11a_1$
12184.81	0.00116	$6a_1^{10} + 11a_1$	12317.93	0.03071	$4a_1^8 + 11a_1$
12522.33	0.00116	$24b_2^9 + 11a_1$	12576.21	0.00234	$26b_2^{10} + 11a_1$
12663.21	0.00175	$2a_1^4 + 11a_1$	12998.73	0.00813	$23b_2^8 + 11a_1$
13764.97	0.00486	$3a_1^8 + 11a_1$	13803.57	0.01206	$4a_1^9 + 11a_1$
14569.47	0.00329	$23b_2^9 + 11a_1$	15289.21	0.00427	$4a_1^{10} + 11a_1$
15431.49	0.00193	$3a_1^9 + 11a_1$	15720.81	0.00130	$2a_1^5 + 11a_1$
16140.21	0.00119	$23b_2^{10} + 11a_1$			



# Kurzzusammenfassung

Die elektronisch angeregten Zustände von *para*-Benzochinon ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ ) werden mit verschiedenen quantenchemischen Methoden untersucht. Vertikale Anregungsenergien für Valenz- und Rydberg-Zustände bis  $\approx 8$  eV werden mit der CASSCF, der LS-CASPT2 und der MS-CASPT2-Methode untersucht. Sowohl Singulett als auch Triplettzustände werden betrachtet. Optimierte Geometrien und adiabatische Anregungsenergien werden für die niedrig liegenden Valenzzustände  $1^{(1,3)}\text{A}_u$  ( $n\pi^*$ ),  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$  ( $n\pi^*$ ),  $1^{(1,3)}\text{B}_{3g}$  ( $\pi\pi^*$ ) und  $1^{(1,3)}\text{B}_{1u}$  ( $\pi\pi^*$ ) auf CASSCF/LS-CASPT2 und DFT (UBLYP, UB1LYP) Niveau berechnet. Als niedrigste angeregte Zustände in der jeweiligen Spinmännigfaltigkeit werden die relaxierten  $1^{(1,3)}\text{A}_u$ -Zustände gefunden. An der vertikalen Geometrie scheinen die  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$  Zustände stabiler zu sein. Auf dem Relaxationspfad zwischen vertikaler und adiabatischer Geometrie wird eine konische Durchschneidung von  $1^{(1,3)}\text{A}_u$  mit  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$  gefunden. Starke vibronische Kopplung entlang Mode  $\nu_{13}(2b_{1u})$  führt zur Ausbildung eines Doppelminimumpotentials in der jeweils tiefsten Potentialfläche einer Spinmännigfaltigkeit. Die gute Übereinstimmung der vorliegenden Befunde mit den Gasphasenspektren kann nicht auf die Kristallspektren übertragen werden; die vibronischen  $n\pi^*$ -Spektren zeigen eine starke Abhängigkeit von Umgebungseffekten. Die Geometrien von  $1^1\text{B}_{3g}$  und  $1^1\text{B}_{1u}$  weichen möglicherweise von der  $\text{D}_{2h}$  Symmetrie des Grundzustands ab. Das vibronische  $1^1\text{B}_{3g}$ -Spektrum wurde berechnet. Hierfür wird eine korrigierte und erweiterte Version der Sharp-und-Rosenstock'schen Methode [1] zur Berechnung von multidimensionalen Franck-Condon Faktoren vorgestellt, die sowohl die Berechnung langer Progressionen als auch die Berechnung temperaturabhängiger *hotbands* gestattet. Für die niedrig liegenden Valenzzustände werden Normalmoden und Frequenzen berechnet. Hierbei wird die Verwendbarkeit eines neuartigen Skalierungsansatzes untersucht: CASSCF-, UB1LYP und UBLYP-Kraftfelder der angeregten Zustände werden mit molekülspezifisch optimierten Skalierungsfaktoren des elektronischen Grundzustands skaliert. Die auf diese Weise skalierten CASSCF- und UB1LYP-Frequenzen der angeregten Zustände weisen gegenüber unskalierten Frequenzen eine signifikante Verbesserung in der Übereinstimmung mit experimentellen Daten auf. Der Vergleich mit früheren experimentellen und theoretischen Arbeiten führt zu einer Revision von Zuordnungen mehrerer vibronischer Signale.

[1] T. E. Sharp und H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **41**, 3453 (1964).



# Abstract

Vertical excitation energies are calculated for the valence and Rydberg excited states of *para*-benzoquinone ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ ) using the CASSCF, LS-CASPT2, and MS-CASPT2 methods. Singlet as well as triplet states are considered. Optimized geometries and adiabatic excitation energies are determined for the low lying valence states  $1^{(1,3)}\text{A}_u$  ( $n\pi^*$ ),  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$  ( $n\pi^*$ ),  $1^{(1,3)}\text{B}_{3g}$  ( $\pi\pi^*$ ), and  $1^{(1,3)}\text{B}_{1u}$  ( $\pi\pi^*$ ) in both manifolds at CASSCF/LS-CASPT2 and DFT (UBLYP, UB1LYP) levels.

In their relaxed geometries  $1^1\text{A}_u$  and  $1^3\text{A}_u$  are predicted to be the lowest excited states in the respective multiplicity, whereas the  $1^{(1,3)}\text{B}_{1g}$  states seem to be more stable at the vertical geometry. A conical intersection of the  $^{(1,3)}n\pi^*$ -states is located on the relaxation path between the vertical and the relaxed geometries. Strong vibronic coupling along mode  $\nu_{13}(2b_{1u})$  leads to a double minimum potential of the lower potential curve in each spin manifold. The sound picture that is obtained for the  $n\pi^*$  excited states of the molecule in the gas phase cannot be transferred to the crystal spectra. The  $n\pi^*$  spectra are highly sensitive to environmental effects. The geometry of  $1^1\text{B}_{3g}$  and  $1^1\text{B}_{1u}$  may deviate from the  $\text{D}_{2h}$  symmetry of the ground state.

Normal modes and frequencies for the low lying valence excited states are refined by a novel scaling *ansatz*: optimized scaling factors for the ground state forcefield in internal coordinates (CASSCF and DFT level) are transferred to excited state forcefields. Through this, a significant improvement of the CASSCF- and UB1LYP-frequencies is achieved. Comparison with previous experimental and theoretical work leads to a revision of several earlier assignments.

The vibrationally resolved spectrum of  $1^1\text{B}_{3g}$  is calculated using a rectified version of Sharp and Rosenstock's method [1]. An extended set of multidimensional Franck-Condon factors allows the investigation of long progressions as well as the temperature dependence of hotbands.

[1] T. E. Sharp and H. M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.* **41**, 3453 (1964).



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

<b>Name</b>	Johannes Weber
<b>Geburtstag</b>	19.09.1968
<b>Geburtsort</b>	Bensberg
<b>Eltern</b>	Johann Weber Anna Weber geb. Tettmann
<b>Familienstand</b>	ledig

## Schullaufbahn

09.1975-06.1979	Städt. Gemeinschaftsgrundschule Köln-Gremberg
08.1979-06.1988	Gymnasium Kaiserin-Augusta-Schule, Köln
06.1988	Abitur

09.1988-04.1990	Zivildienst bei der Arbeiterwohlfahrt Köln
-----------------	--

## Universität

SS 1990- SS 1997	Chemie-Diplomstudium an der Universität zu Köln
WS 1993	Chemie Vordiplomprüfung
WS 1996	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
WS 1996- SS 1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. G. Hohlneicher
seit SS 1997	Dissertation am Institut für Physikalische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. G. Hohlneicher





# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. G. Hohlneicher betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität sind folgende Arbeiten bereits publiziert:

- “*Excited electronic states of p-benzoquinone*”,  
J. Weber, K. Malsch, G. Hohlneicher, Chem. Phys. **264**, 275 (2001).

Köln, den 25.9.2001

Johannes Weber



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, E. Ortí, J. Chem. Phys. **110**, 9536 (1999).
- [2] X. Zhao, H. Imahori, C.-G. Zhan, Y. Mizutani, Y. Sakata, T. Kitagawa, Chem. Phys. Lett. **262**, 643 (1996).
- [3] F. Navarro, A. Arroyo, S. F. Martin, R. I. Bello, R. de Cabo, J. R. Burgess, P. Nevas, J. M. Villalba, BioFactors **9**, 163 (1999).
- [4] W. McCarthy, A. M. Plokhotnichenko, E. Radchenko, J. Smets, D. Smith, S. Stepanian, L. Adamowicz, J. Phys. Chem. **101**, 7208 (1997).
- [5] J. M. Bruce, in: *Photochemistry of quinones* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), Bd. 1, Kap. 9, 465, John Wiley & Sons, London (1974).
- [6] W. Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, Bd. A3, 5. Aufl., VCH, Weinheim (1985).
- [7] K. Naito, M. Sakurai, S. Egusa, J. Phys. Chem. A **101**, 2350 (1997).
- [8] J. Catalán, F. Fabero, M. S. Guijarro, R. M. Claramunt, M. D. S. Maria, M. de la C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, R. Sastre, J. Am. Chem. Soc **112**, 747 (1990).
- [9] W. Püschel, Chemie in unserer Zeit **4**, 9 (1970).
- [10] K. Maruyama, A. Osuka, in: *Recent advances in the photochemistry of quinones* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), Bd. 2, Kap. 13, 759, John Wiley & Sons, London (1988).
- [11] J. A. Tucker, K. N. Houk, B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. **112**, 5465 (1990).
- [12] H. Veenvliet, D. A. Wiersma, Chem. Phys. **8**, 432 (1975).
- [13] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock, J. Chem. Phys. **41**, 3453 (1964).
- [14] J. Wolf, *Vibrola (Version 2.3)*, Universität zu Köln (1993).
- [15] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester (1999).

- [16] W. Domcke, G. Stock, in: *Adv. Chem. Phys.* (Eds. I. Prigogine, S. A. Rice), Bd. 100, 1, John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- [17] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984).
- [18] G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press, London (1984).
- [19] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry And Spectroscopy*, 2. Aufl., NRC Research Press, Ottawa, Ontario, Kanada (1998).
- [20] B. H. Lengsfeld III, D. R. Yarkony, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1 (1992).
- [21] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York (1990).
- [22] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2. Aufl., Oxford University Press (1992).
- [23] S. M. Blinder, *Amer. J. Phys.* **33**, 431 (1965).
- [24] J. Almlöf, in: *Lecture Notes in Quantum Chemistry II* (Ed. B. O. Roos), 2. Aufl., Kap. 1, 1, Springer, Berlin (1994).
- [25] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986).
- [26] P. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [27] J. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).
- [28] O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **3**, 706 (1962).
- [29] H. J. Silverstone, O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **44**, 1899 (1965).
- [30] H. J. Silverstone, O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **44**, 1899 (1966).
- [31] D. K. W. Mok, R. Neumann, N. C. Handy, *J. Phys. Chem.* **100**, 6225 (1996).
- [32] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran – The Art of Scientific Computing*, 2. Aufl., University Press, Cambridge (1992).
- [33] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,

- R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople., *Gaussian 98*, Tech. Bericht, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [34] R. Rebentisch, *Theoretische Methoden zur Interpretation von Molekülspektren*, Doktorarbeit, Universität zu Köln, Köln (1998).
- [35] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Dover (1980).
- [36] A. Messiah, *Quantenmechanik*, Bd. 1, Kap. 12.1.2, 387, 2. Aufl., de Gruyter (1991).
- [37] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook Of Mathematical Functions*, 7. Aufl., Dover, New York (1970).
- [38] S. Califano, V. Schettino, N. Neto, *Lattice Dynamics of Molecular Crystals*, Bd. 26 aus *Lecture Notes in Chemistry*, Springer, Berlin (1981).
- [39] R. M. Hochstrasser, P. N. Prasad, in: *Excited States* (Ed. E. C. Lim), Bd. I, 79, Academic Press, N.Y. (1974).
- [40] H. P. Trommsdorff, D. A. Wiersma, H. R. Zelsman, *J. Chem. Phys.* **82**, 48 (1985).
- [41] W. Domcke, *Theorie der Molekülschwingungen und der vibronischen Wechselwirkung*, Vorlesungsskript SS1999, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [42] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Dynamics*, World Scientific, Singapore (1999).
- [43] K. Malsch, *Quantendynamische Beschreibung der Ultrakurzzeitdynamik und der Spektroskopie von Acetylen und Cyclohexadien*, Doktorarbeit, Universität zu Köln, Köln (1999).
- [44] E. A. McCullough, R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.* **51**, 1253 (1971).
- [45] R. G. Gordon, *Adv. Magn. Res.* **3**, 1 (1968).
- [46] S.-Y. Lee, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **71**, 4777 (1979).
- [47] E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14**, 368 (1981).
- [48] D. P. Craig, T. Thirunamchandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, Academic Press, London (1984).
- [49] M. E. Beck, *Multipolare Übergangsmomente*, Doktorarbeit, Universität zu Köln, Köln (1997).

- [50] C. Kind, *Diplomarbeit*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1996).
- [51] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, New York (1986).
- [52] A. Liehr, Z. Naturforschg. **13A**, 311 (1958).
- [53] M. Roche, J. J. Jaffé, J. Chem. Phys. **60**, 1193 (1974).
- [54] J. Wolf, *Hochaufgelöste Ein- und Zweielektronenspektroskopie an matrixisoliertem Anthracen und Phenanthren*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1994).
- [55] A. Volosov, R. W. Woody, in: *Circular Dichroism: Principles and Applications*, Kap. 3, VCH (1994).
- [56] R. Shepard, in: *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (Ed. K. Lawley), Bd. II, Kap. 2, 63, Wiley & Sons (1987).
- [57] B. O. Roos, in: *Lecture Notes in Quantum Chemistry* (Ed. B. Roos), Bd. 58, Kap. 4, 177, Springer, Berlin (1992).
- [58] B. O. Roos, in: *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (Ed. K. P. Lawley), Bd. II, 399, Wiley (1987).
- [59] H. J. Werner, in: *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (Ed. K. Lawley), Bd. II, Kap. 1, 1, Wiley & Sons (1987).
- [60] J. Weber, *Konfigurationswechselwirkung im Biphenyl*, Diplomarbeit, Universität zu Köln, Köln (1997).
- [61] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, P. Neogràdy, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 4.0*, P.O.B. 124, S-221 00 Lund (1997).
- [62] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen, J. Chem. Phys. **89**, 2185 (1988).
- [63] P. A. Malmqvist, A. Rendell, B. O. Roos, J. Phys. Chem. **94**, 5477 (1990).
- [64] I. Shavitt, in: *Methods of Electronic Structure Theory* (Ed. H. F. Schaefer III), Bd. 3, Kap. 6, 189, Plenum Press, New York (1977).
- [65] P. E. M. Siegbahn, in: *Lecture Notes in Quantum Chemistry* (Ed. B. Roos), 2. Aufl., Kap. 5, 255, Springer, Berlin (1992).
- [66] H. C. Longuet-Higgins, *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State – A Tribute to John C. Slater*, Kap. 9, 105, Academic Press, New York (1966).



- [67] H. J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [68] J. Olsen, in: *Lecture Notes in Quantum Chemistry* (Ed. B. Roos), Kap. 2, 37, Springer (1992).
- [69] J. Olsen, D. L. Yeager, P. Jørgensen, *Adv. Chem. Phys.* **54**, 1 (1983).
- [70] B. Levy, G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 307 (1968).
- [71] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1989).
- [72] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *The fourth Sostrup Summer School*, Kap. 9, Aarhus, Denmark (1996).
- [73] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1474 (1955).
- [74] P.-O. Löwdin, H. Shull, *Phys. Rev.* **101**, 1730 (1956).
- [75] B. Roos, *Multiconfigurational Perturbation Theory And Its Applications*, Vortrag auf dem 33. Symposium für Theoretische Chemie, Walberberg (1997).
- [76] M. Rubio, M. Merchán, E. Orti, *Theor. Chim. Acta* **91**, 17 (1995).
- [77] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992).
- [78] B. O. Roos, K. Andersson, in: *Modern Electronic Structure Theory, Part I* (Ed. D. R. Yarkony), Bd. 2 aus *Advanced Series in Physical Chemistry*, 55, World Scientific, Singapore (1995).
- [79] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, *J. Phys. B* **17**, 1235 (1984).
- [80] J.-P. Malrieu, J.-L. Heully, A. Zaitsevskii, *Theor. Chim. Acta* **90**, 167 (1995).
- [81] K. Andersson, *Theor. Chim. Acta* **91**, 31 (1995).
- [82] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wollinski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5483 (1990).
- [83] K. Andersson, B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem.* **45**, 591 (1993).
- [84] A. Zaitsevskii, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 597 (1995).
- [85] B. O. Roos, K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 215 (1995).
- [86] B. O. Roos, M. P. Fülscher, P.-A. Malmqvist, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, in: *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy* (Ed. S. R. Langhoff), Bd. 13 aus *Understanding Chemical Reactivity*, 357, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).

- [87] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 299 (1998).
- [88] J. P. Malrieu, J. L. Heully, A. Zaitzevskii, *Thor. Chim. Acta* **90**, 167 (1995).
- [89] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, *J. Phys. B* **17**, 1259 (1984).
- [90] B. H. Brandow, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 771 (1967).
- [91] I. Shavitt, L. T. Redmon, *J. Chem. Phys.* **73**, 5711 (1980).
- [92] A. Zaitsevskii, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 366 (1996).
- [93] J. Finley, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 277 (1998).
- [94] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-A. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, in: *Adv. Chem. Phys.* (Eds. I. Prigogine, S. A. Rice), Bd. 93, 219, J. Wiley et. Sons, Inc. (1996).
- [95] B. Engels, M. Hanrath, C. Lennartz, *Comp. and Chem.* **25**, 15 (2001).
- [96] B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 153 (1972).
- [97] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [98] N. B. Amor, D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 211 (1998).
- [99] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [100] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5. Aufl., Prentice Hall, New Jersey (2000).
- [101] N. C. Handy, *Density Functional Theory*, Unterlagen zur European Summer-school in Quantum Chemistry 1997, Lund (SWE), University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW, UK (1997).
- [102] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [103] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5383 (1997).
- [104] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [105] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).
- [106] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [107] U. von Barth, *Phys. Rev. A* **20**, 1693 (1979).
- [108] S. H. Vosko, M. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

- [109] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980).
- [110] U. von Barth, L. Hedin, Phys. Rev. C **5**, 1629 (1972).
- [111] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [112] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [113] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [114] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [115] R. Colle, D. Salvetti, Theor. Chim. Acta **37**, 329 (1975).
- [116] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. **157**, 200 (1989).
- [117] A. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).
- [118] M. Levy, in: *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Ed. J. M. Seminario), Theoretical and Computational Chemistry, Kap. 1, 3, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [119] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [120] J. A. Pople, M. HeadGordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, J. Chem. Phys. **90**, 5622 (1989).
- [121] L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **93**, 2537 (1990).
- [122] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [123] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **256**, 454 (1996).
- [124] C. Adamo, V. Barone, Chem. Phys. Lett. **274**, 242 (1997).
- [125] S. Grimme, M. Waletzke, J. Chem. Phys. **111**, 5645 (1999).
- [126] J. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [127] R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, L. Gagliardi, Theor. Chem. Acc. **106**, 178 (2001).
- [128] F. Moscardó, A. Pérez-Jiménez, J. Sancho-García, E. S. Fabián, Chem. Phys. Lett. **288**, 418 (1998).
- [129] I. A. Bersuker, J. Comp. Chem. **18**, 260 (1997).
- [130] A. Savin, in: *Recent Advances In Density Functional Methods – Part I* (Ed. D. P. Chong), Kap. 4, 129, World Scientific Publishing, Singapore (1995).

- [131] B. Miehlisch, H. J. Stoll, A. Savin, Mol. Phys. **91**, 527 (1997).
- [132] N. O. J. Malcolm, J. J. W. McDouall, Chem. Phys. Lett. **282**, 121 (1998).
- [133] S. Grimme, Chem. Phys. Lett. **259**, 128 (1996).
- [134] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, Top. Curr. Chem. **181**, 81 (1996).
- [135] H. Torii, A. Ishikawa, R. Takashima, M. Tasumi, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **500**, 311 (2000).
- [136] M. Grossjean, P. Tavan, K. Schulten, J. Phys. Chem. **94**, 8059 (1990).
- [137] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. **99**, 3093 (1995).
- [138] A. P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. **100**, 16502 (1996).
- [139] I. Bytheway, M. W. Wong, Chem. Phys. Lett. **282**, 219 (1998).
- [140] G. Fogarasi, P. Pulay, in: *Vibrational Spectra and Structure* (Ed. J. R. Durig), Bd. 14, Kap. 3, 125, Elsevier, Amsterdam (1985).
- [141] P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2550 (1979).
- [142] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, J. Phys. Chem. A **102**, 1412 (1998).
- [143] J. Baker, J Comput. Chem. **7**, 385 (1986).
- [144] J. Dods, D. Gruner, P. Brumer, Chem. Phys. Lett. **261**, 612 (1996).
- [145] G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. **114**, 8192 (1992).
- [146] D. F. McIntosh, K. H. Michaelian, M. R. Peterson, Can. J. Chem. **56**, 1289 (1978).
- [147] D. F. McIntosh, M. R. Peterson, *QCPE 576: General Vibrational Analysis System*, Tech. Bericht, University of Toronto, Ontario (Kanada) (1978).
- [148] C. Eckhard, Phys. Rev. **47**, 552 (1935).
- [149] T. Miyazawa, J. Chem. Phys. **29**, 246 (1958).
- [150] G. Herzberg, E. Teller, Z. Physik. Chem. **21**, 410 (1933).
- [151] N. J. D. Lucas, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **6**, 155 (1973).
- [152] T. Müller, P. Dupré, P. H. Vaccaro, F. Pérez-Bernal, M. Ibrahim, F. Iachello, Chem. Phys. Lett. **292**, 243 (1998).

- [153] P.-Å. Malmqvist, N. Forsberg, *Chem. Phys.* **228**, 227 (1998).
- [154] R. Courant, D. Hilbert, *Methoden der Mathematischen Physik I*, 3. Aufl., Springer, Berlin (1968).
- [155] D. E. Knuth, *The Art Of Computer Programming*, Bd. 1, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1969).
- [156] E. Hutchinson, *Phys. Rev.* **36**, 410 (1930).
- [157] P. T. Ruhoff, *Chem. Phys.* **186**, 355 (1994).
- [158] Wolfram Research Inc., *Mathematica 3.0*, Champaign, Illinois (1996).
- [159] Waterloo Maple Inc., *Maple 6*, 57 Erb Street West, Waterloo, Ontario, Canada (2000).
- [160] A. C. Hearn, *REDUCE 3.6*, Rand Corp., Santa Monica, CA, USA (1995).
- [161] A. Bernhardsson, N. Forsberg, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **112**, 2798 (2000).
- [162] F. Duschinski, *Acta Physikochim. URSS* **7**, 551 (1937).
- [163] R. Kochendörffer, *Determinanten und Matrizen*, Teubner, Stuttgart (1970).
- [164] F. E. Hohn, *Elementary Matrix Algebra*, 2. Aufl., MacMillan, London (1969).
- [165] J. A. Hummel, *Introduction To Vector Functions*, Kap. 7.6, Addison-Wesley, London (1967).
- [166] W. Domcke, L. S. Cederbaum, H. Köppel, W. von Niessen, *Mol. Phys.* **34**, 1759 (1977).
- [167] T. Anno, A. Sado, *J. Chem. Phys.* **32**, 1602 (1960).
- [168] T. Anno, A. Sado, *J. Chem. Phys.* **32**, 1611 (1960).
- [169] W. Hug, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhard, G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1451 (1971).
- [170] P. E. Stevenson, *J. Phys. Chem.* **76**, 2424 (1972).
- [171] A. Kuboyama, S. Matsuzaki, H. Tagaki, H. Arano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1601 (1974).
- [172] M. F. Merienne-Lafore, H. P. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.* **64**, 3791 (1976).
- [173] G. Olbrich, O. E. Polansky, M. Zander, *Ber. Bunsen Ges.* **81**, 692 (1977).

- [174] N. J. Bunce, J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **45**, 283 (1977).
- [175] R. W. Bigelow, *J. Chem. Phys.* **68**, 5086 (1978).
- [176] P. Jaques, J. Faure, O. Chalvet, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **85**, 473 (1981).
- [177] A. Kuboymama, Y. Kozima, J. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 3635 (1982).
- [178] A. R. Meier, G. H. Wangière, *Chem. Phys.* **113**, 287 (1987).
- [179] T. K. Ha, *Mol. Phys.* **49**, 1471 (1983).
- [180] R. L. Martin, W. R. Wadt, *J. Phys. Chem.* **86**, 2382 (1982).
- [181] M. H. Wood, *Theor. Chim. Acta* **36**, 345 (1975).
- [182] J. H. Lichtenbelt, D. A. Wiersma, H. T. Jonkman, G. A. Van Der Velde, *Chem. Phys.* **22**, 297 (1977).
- [183] S. Coriani, P. Jørgensen, A. Rizzo, K. Ruud, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **300**, 61 (1999).
- [184] R. Broer, W. C. Nieuwpoort, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **458**, 19 (1999).
- [185] L. Klasinc, S. P. McGlynn, in: *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (Eds. S. Patai, Z. Rappoport), Bd. 2(1), Kap. 5, 1, Wiley & Sons, Chichester (1988).
- [186] W. von Niessen, L. Cederbaum, J. Schirmer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **41**, 235 (1986).
- [187] M. Braga, S. Larsson, *Chem. Phys.* **162**, 369 (1992).
- [188] J. F. Stanton, K. W. Sattelmeyer, J. Gauss, M. Allan, T. Skalicky, T. Bally, *J. Chem. Phys.* **115**, 1 (2001).
- [189] A. Sado, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1514 (1962).
- [190] J. R. Ball, C. Thomson, *Theor. Chim. Acta* **74**, 195 (1988).
- [191] P. Mohandas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4449 (1997).
- [192] L. A. Eriksson, F. Himo, P. E. M. Siegbahn, G. T. Babcock, *J. Phys. Chem. A* **101**, 9496 (1997).
- [193] G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, N. Y. (1966).
- [194] T. Edamura, Y. Kanda, *Mem. Fac. Sci. Kuyusku Univ. Ser. C* 6(2)-71-3 (1968).
- [195] J. Trotter, *Acta. Crystallogr.* **13** (1960).

- [196] E. A. Braude, J. Chem. Soc. 490 (1945).
- [197] J. C. D. Brand, T. H. Goodwin, Trans. Faraday Soc. **53**, 295 (1957).
- [198] P. Brint, J.-P. Connerade, T. Tsekeris, A. Bolovinos, A. Baig, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **82**, 367 (1986).
- [199] P. Brint, T. Tsekeris, A. Bolovinos, C. Kosmidis, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **85**, 177 (1989).
- [200] T. M. Dunn, A. H. Francis, J. Mol. Spec. **50**, 14 (1974).
- [201] H. P. Trommsdorff, J. Chem. Phys. **56**, 5358 (1972).
- [202] J. W. Sidman, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2363 (1956).
- [203] J. W. Sidman, J. Chem. Phys. **27**, 820 (1957).
- [204] M. Koyanagi, Y. Kogo, Y. Kanda, J. Mol. Spect. **34**, 450 (1970).
- [205] K. C. Kulander, J. C. Light, J. Chem. Phys. **73**, 4337 (1980).
- [206] A. Sado, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1520 (1962).
- [207] J. M. Hollas, Spectrochim. Acta **20**, 1563 (1964).
- [208] H. P. Trommsdorff, J. Kahane-Paillous, Spectrochim. Acta **23A**, 1661 (1967).
- [209] M. G. Jayswal, R. S. Singh, Spectrochim. Acta **21**, 1597 (1965).
- [210] M. Koyanagi, Y. Kogo, Y. Kanda, Mol. Phys. **20**, 747 (1971).
- [211] Y. Miyagi, M. Koyanagi, Y. Kanda, Spectrochim. Acta **38A**, 1275 (1982).
- [212] T. Itoh, Mol. Phys. **55**, 799 (1985).
- [213] G. Ter Horst, J. Kommandeur, Chem. Phys. **44**, 287 (1979).
- [214] G. Ter Horst, J. Kommandeur, J. Chem. Phys. **76**, 137 (1982).
- [215] N. Ohta, I. Yamazaki, M. Sanekata, I. Suzuka, O. Sekiguchi, J. Phys. Chem. **97**, 7857 (1993).
- [216] I. Suzuka, M. Sanekata, M. Ito, N. Ohta, Laser Chem. **14**, 143 (1994).
- [217] J. Goodman, L. Brus, J. Chem. Phys. **69**, 1604 (1978).
- [218] M. Koyanagi, Y. Miyagi, Y. Kanda, J. of Lumin. **12/13**, 345 (1976).
- [219] M. Allan, Chem. Phys. **84**, 311 (1984).



- [220] R. Rosetti, S. M. Beck, L. E. Brus, J. Phys. Chem. **87**, 3058 (1983).
- [221] R. M. Hochstrasser, L. W. Johnson, H. P. Trommsdorff, Chem. Phys. Lett. **21**, 251 (1973).
- [222] H. Veenvliet, D. A. Wiersma, Chem. Phys. **2**, 69 (1973).
- [223] H. Veenvliet, D. A. Wiersma, Chem. Phys. Lett. **22**, 87 (1973).
- [224] Y. Miyagi, M. Koyanagi, Y. Kanda, Chem. Phys. Lett. **40**, 98 (1976).
- [225] S. J. Sheng, M. A. El-Sayed, H. P. Trommsdorff, Chem. Phys. Lett. **45**, 404 (1977).
- [226] H. Veenvliet, D. A. Wiersma, J. Chem. Phys. **60**, 1974 (1974).
- [227] H. Veenvliet, D. A. Wiersma, Chem. Phys. Lett. **33**, 305 (1975).
- [228] J. H. Lichtenbelt, J. G. F. M. Fremeyer, H. Veenvliet, D. A. Wiersma, Chem. Phys. **10**, 107 (1975).
- [229] C. A. Van't Hof, J. Schmidt, Chem. Phys. Lett. **42**, 73 (1976).
- [230] B. H. Loo, A. H. Francis, J. Chem. Phys. **65**, 5076 (1976).
- [231] J. H. Lichtenbelt, D. A. Wiersma, Chem. Phys. **34**, 47 (1978).
- [232] T. Itoh, Chem. Rev. **95**, 2351 (1995).
- [233] W. H. Eberhardt, H. Renner, J. Mol. Spec. **6**, 483 (1961).
- [234] E. Charney, E. D. Becker, J. Chem. Phys. **42**, 910 (1965).
- [235] R. Liu, X. Zhou, P. Pulay, J. Chem. Phys. **96**, 4255 (1992).
- [236] E. D. Becker, J. Chem. Phys. **95**, 2819 (1991).
- [237] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 7029 (1993).
- [238] J. Gauß, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Ed. P. v. R. Schleyer *et al.*), Bd. 1, 615, Wiley & Sons, New York (1998).
- [239] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [240] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts,

- R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Tech. Bericht, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1995).
- [241] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **77**, 291 (1990).
- [242] K. Kaufmann, W. Baumeister, M. Jungen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2223 (1989).
- [243] L. Serrano-Andrés, M. Fülcher, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12190 (1996).
- [244] L. Serrano-Andrés, N. W. Moriarty, *Molcas 4.0 Tutorials and Examples*, Lund University (1997).
- [245] K. Andersson, M. Barysz, M. R. A. Blomberg, A. Bernhardsson, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülcher, C. de Graaf, B. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, B. Schimmelpfennig, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, *MOLCAS Version 5, Patchlevel 417 (Beta-Version)*, P.O.B. 124, S-221 00 Lund (2000).
- [246] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, C. Kölmel, M. Kollwitz, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *Turbomole 5*, Institut für Physikal. Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe (1998).
- [247] B. Dick, J. Wolf, M. E. Beck, R. Rebentisch, C. Kind, J. Weber, G. Hohlneicher, *The CNDOS program*, Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln, Germany (1997).
- [248] G. Klopman, R. C. Evans, in: *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Part A* (Ed. G. A. Segal), Kap. 2, 29, Plenum Press, New York (1977).
- [249] Z. Gershgorin, I. Shavitt, *Int. J. Quantum Chem.* **2**, 751 (1968).
- [250] J. Del Bene, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
- [251] S. Bell, *Vib. Spect. Strukt.* 253 (2000).
- [252] W. J. Hehre, *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*, Wavefunction, Inc., Irvine (1995).
- [253] D. Henseler, private Mitteilung.

- [254] G. J. Jas, K. Kuczera, Chem. Phys. **214**, 229 (1997).
- [255] G. Fischer, P. Wormell, Chem. Phys. **198**, 183 (1995).
- [256] F. Negri, M. Z. Zgierski, J. Chem. Phys. **99**, 4318 (1993).
- [257] S. Kato, J. Chem. Phys. **88**, 3045 (1988).
- [258] P. Swiderek, G. Hohlneicher, S. A. Maluendes, M. Dupuis, J. Chem. Phys. **98**, 974 (1993).
- [259] M. Nonella, P. Tavan, Chem. Phys. **199**, 19 (1995).
- [260] Y. Yakamita, M. Tasumi, J. Phys. Chem. **99**, 8524 (1995).
- [261] A. R. Gregory, K. G. Kidd, Chem. Phys. Lett. **72**, 385 (1980).
- [262] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **98**, 5612 (1993).
- [263] Y. Morino, K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. **20**, 1809 (1952).
- [264] F. van Bolhuis, C. Kiers, Acta Cryst. B **34**, 1015 (1978).
- [265] K. Hagen, K. Hedberg, J. Chem. Phys. **59**, 158 (1973).
- [266] M. Nonella, J. Phys. Chem. B **101**, 1235 (1997).
- [267] D. Feller, K. Peterson, *EMSL Computational Chemistry Results Database, Version 1.0*, Tech. Bericht, Theory, Modeling and Simulation Group, W. R. Wiley EMSL (Pacific Northwest National Laboratory), 906 Battelle Blvd., Richland, Washington 99352, USA (1996), siehe auch: D. Feller, J. Comp. Chem. **17**, 1571 (1996); D. Feller and K.A. Peterson, J. Chem. Phys. **108**, 154 (1998).
- [268] D. Feller, K. A. Peterson, J. Chem. Phys. **108**, 154 (1998).
- [269] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [270] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1841 (1955).
- [271] A. Novak, M. Titz, M. Nepras, Coll. Czech. Chem. Commun. **39**, 1535 (1974).
- [272] L. Åsbrink, C. Bieri, C. Fridh, E. Lindholm, Chem. Phys. **43**, 189 (1979).
- [273] T. Anno, A. Sado, I. Matubara, J. Chem. Phys. **26**, 967 (1957).
- [274] T. Anno, I. Matubara, A. Sado, Bull. Chem. Soc. Jpn. **30**, 168 (1957).
- [275] J. Baker, M. Muir, J. Andzelm, J. Chem. Phys. **102**, 2063 (1995).
- [276] W. T. Borden (Ed.), *Diradicals*, Kap. 1, John Wiley & Sons, New York (1982).

- [277] J. Christofferson, J. M. Hollas, *Mol. Phys.* **17**, 655 (1969).
- [278] Joint Commission for Spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955).
- [279] M. E. Beck, R. Rebentisch, G. Hohlneicher, M. Fölscher, L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **107**, 9464 (1997).
- [280] O. Gunnarsson, R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **31**, 7588 (1985).
- [281] J. A. Pople, P. M. W. Gill, N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 303 (1995).
- [282] M. Filatov, S. Shaik, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 689 (1998).
- [283] J. Gräfenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Chem. Phys. A* **104**, 1748 (2000).
- [284] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. M. K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [285] M. Merchán, B. O. Roos, R. McDiarmid, X. Xing, *J. Chem. Phys.* **104**, 1791 (1996).
- [286] M. Schütz, J. Hutter, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **103**, 7048 (1995).
- [287] J. van de Bovenkamp, J. M. Matxain, F. B. Duijneveldt, T. Steiner, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2784 (1999).
- [288] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, 5. Aufl., Springer, Berlin (1993).
- [289] R. M. Hochstrasser, *Mol. Phys.* **24**, 597 (1972).
- [290] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, Kalifornien (1991).
- [291] E. D. Becker, E. Charney, T. Anno, *J. Chem. Phys.* **42**, 942 (1965).
- [292] D. Wald, *Gruppentheorie für Chemiker*, VCH, Weinheim (1985).
- [293] R. A. Nyquist, D. Luome, C. L. Putzig, *Vib. Spectrosc.* **3**, 181 (1992).
- [294] J. Wang, D. F. R. Gilson, *Spectrochim. Acta A* **52**, 755 (1996).
- [295] J. Penfold, J. Tomkinson, *J. Chem. Phys.* **85**, 6246 (1986).
- [296] T. M. Dunn, A. H. Francis, *J. Mol. Spec.* **50**, 1 (1974).
- [297] H. Stammreich, T. Teixeira Sans, *J. Chem. Phys.* **42**, 920 (1965).

- [298] C.-G. Zhan, S. Iwata, Chem. Phys. **230**, 45 (1998).
- [299] M. Nonella, Chem. Phys. Lett. **280**, 91 (1997).
- [300] S. E. Boesch, R. A. Wheeler, J. Phys. Chem. **101**, 8351 (1997).
- [301] A. K. Grafton, S. E. Boesch, A. Wheeler, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **392**, 1 (1997).
- [302] S. E. Boesch, R. A. Wheeler, J. Phys. Chem. **99**, 8125 (1995).
- [303] M. Davies, F. E. Prichard, Trans. Faraday Soc. **59**, 1248 (1963).
- [304] I. G. Ross, J. M. Hollas, K. K. Innes, J. Mol. Spectrosc. **20**, 312 (1966).
- [305] M. Kasha, Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).
- [306] S. Shaik, S. Zilberg, Y. Haas, Acc. Chem. Res. **29**, 211 (1996).
- [307] J. Weber, K. Malsch, G. Hohlneicher, Chem. Phys. **264**, 275 (2001).
- [308] J. DelBene, H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **48**, 1807 (1968).
- [309] J. Weber, *StrichToGauss - Ein f90-Programm zur Berechnung linienverbreiteter Spektren (Gauss- oder Lorentz-Kurven) aus Strichspektren*, Universität zu Köln (2000).
- [310] A. Bernhardsson, R. Lindh, J. Olsen, M. Fülscher, Mol. Phys. **96**, 617 (1999).
- [311] I. Bronstein, K. Semendjajew, G. Grosche, V. Ziegler, D. Ziegler, *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*, Teubner, Leipzig (1996).
- [312] I. Lindgren, J. Phys. B **7**, 2441 (1974).
- [313] J. P. Finley, J. Chem. Phys. **109**, 7725 (1998).
- [314] J. P. Finley, J. Chem. Phys. **108**, 1081 (1998).
- [315] C. Bloch, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958).
- [316] A. Messiah, *Quantenmechanik*, Bd. 2, Kap. 16.3, 198, 3. Aufl., de Gruyter (1990).
- [317] S. Großmann, *Funktionalanalysis*, Kap. 14, 242, 4. Aufl., AULA, Wiesbaden (1988).